ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. H. BECQUEREL, M. BERTHELOT, BOURGOIN, AD. CARNOT,
CLOEZ, DEBIZE, DEBRAY, DITTE, DUCLAUX, DUQUESNET, GAUDIN, L. GRUNER, JOLY,
JUNGFLEISCH, LEMOINE, LODIN, MALLARD, MARGOTTET,
MOUTIER, NIVOIT, ROLLAND, SCHLAGDENHAUFEN, SCHLŒSING, TERQUEM, TERREIL,
URBAIN, VIEILLE, ETC., ETC.



TOME Ier. — 2me FASCICULE.

TEXTE

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER,
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1882

ESSAI DE MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA THERMOCHIMIE

Par M. BERTHELOT

Membre de l'Institut, professeur au Collège de France.

Extraits des deux volumes composant cet ouvrage

INTRODUCTION

§ 1er. — LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR ET LA CHIMIE.

1. Une révolution générale s'est produite dans les sciences physiques depuis trente ans, par suite de la nouvelle conception à laquelle la philosophie expérimentale a été conduite sur la nature de la chaleur : au lieu d'envisager celle-ci comme résidant dans un fluide matériel, plus ou moins étroitement uni aux corps pondérables, tous les physiciens s'accordent aujourd'hui à regarder la chaleur comme un mode de mouvement. La notion de phénomène a ainsi remplacé la notion de substance, attribuée naguère à la chaleur et exprimée par le mot *calorique*. Cette conception nouvelle, déjà entrevue autrefois dans l'étude du frottement et du dégagement indéfini de chaleur qui peut en résulter, a été démontrée vraie par Mayer, Colding et Joule vers 1842, et établie d'une manière plus complète par Helmholz, Clausius, Rankine et W. Thomson. Les travaux de ces savants ont prouvé d'une manière irréfragable l'*équivalence mécanique* de la chaleur, c'est-à-dire la proportionnalité entre la quantité de chaleur disparue dans les machines et la quantité de travail mécanique développé simultanément.

2. Ainsi il est démontré que dans les machines proprement dites il existe une relation directe entre la chaleur disparue et le travail produit. Toutes les fois qu'une certaine quantité de chaleur disparaît dans un système de corps, sans pouvoir être retrouvée dans les corps environnants, on observe dans le système soit un accroissement de force vive, soit une production de travail correspondante. Réciproquement, s'il y a perte de force vive ou dépense de travail dans un système, sans que cette perte ou cette dépense s'explique par un phénomène du même ordre et corrélatif dans un autre système, on observe le dégagement d'une quantité de chaleur proportionnelle à cette diminution. Les deux ordres de phénomènes sont donc équivalents.

3. Ce principe d'équivalence est démontré, je le répète, par des expériences directes, lorsqu'il s'agit des forces vives immédiatement mesurables et du travail

extérieur et visible des machines. On est dès lors conduit à appliquer le même principe aux changements de force vive moléculaire, et aux travaux des dernières particules de corps, changements accomplis dans un ordre de mouvements et de parties matérielles que l'on ne peut ni voir ni mesurer directement. Il s'agit en particulier de rechercher si les mouvements insensibles qui règlent les phénomènes chimiques obéissent aux mêmes lois que les mouvements sensibles des machines motrices. Mais on rencontre ici une difficulté fondamentale : les mouvements insensibles développés pendant les actions chimiques ne pouvant être ni décrits ni mesurés directement, comme ceux des machines proprement dites. C'est pourquoi la question ne saurait être décidée que par voie indirecte; je veux dire par la conformité constante des expériences avec les résultats prévus par la théorie. Réciproquement, une telle conformité étant supposée établie, il en résulte cette conséquence capitale, que les travaux des forces chimiques sont ramenés à une même définition et à une même unité, communes à toutes les forces naturelles.

§ 2. — DÉFINITIONS.

1. Avant d'aller plus loin, il convient de rappeler quelques définitions fondamentales de la mécanique, relatives à certains mots employés dans les lignes précédentes, et qui reparaîtront sans cesse dans le cours de cet ouvrage, tels que les expressions: « force, travail, force vive, forces centrales, énergie, énergie actuelle et énergie potentielle, conservation de l'énergie, » etc.

2. Une *force*, au point de vue des physiciens, est une cause quelconque de mouvement.

3. Le *travail* d'une force est le produit de son intensité (F) par le chemin parcouru (l):

$$T = Fl;$$

en supposant la force constante en grandeur, en direction, et agissant parallèlement à la direction du mouvement. Si celle-ci est inclinée par rapport à la force, le chemin parcouru devra être multiplié par la projection de la force sur sa direction.

4. La *force vive* d'un corps est la moitié du produit de sa masse par le carré de sa vitesse :

$$F = \tfrac{1}{2}mv^2.$$

5. La force vive d'un système de corps est nécessairement la somme des forces vives des corps pris isolément, soit :

$$F = \tfrac{1}{2}\Sigma mv^2.$$

Cela posé, on démontre que :

[1] « Dans un système quelconque de points matériels, la somme des travaux » de forces pendant un temps quelconque est égale à l'accroissement de la force » vive du système » :

$$\Sigma T = \sum\left(\frac{mv^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2}\right).$$

6. Il convient de préciser davantage les caractères des actions naturelles. Dans les corps, tels que nous les connaissons, les actions mutuelles des diverses parties peuvent être remplacées par les actions qui émaneraient d'un certain nombre de points matériels, s'attirant ou se repoussant suivant une loi qui ne dépend que de leur distance et de leur masse. En d'autres termes, les actions mutuelles de deux points sont indépendantes des actions exercées par les points qui les entourent; par conséquent, les actions mutuelles dans un système peuvent être exprimées en opposant successivement un point quelconque à chacun des autres pris isolément.

Les actions élémentaires qui satisfont à de telles conditions, définies par Newton, sont dites des *forces centrales*.

Observons que ces conditions n'ont rien qui paraisse nécessaire *à priori* et dans un sens absolu; mais elles se vérifient par la conformité constante de leurs conséquences avec les phénomènes naturels.

7. Les forces qui agissent sur un système de points matériels étant regardées comme des forces centrales, on démontre que :

[2] « La variation de la force vive d'un système, soumis seulement à des » actions intérieures, ne dépend que des coordonnées de chaque point, prises » dans l'état initial et dans l'état final. »

Elle est indépendante de la nature et de la durée des états intermédiaires, aussi bien que de la grandeur et de la direction des forces initiales. Ainsi, toutes les fois que les points du système repassent par une même position dans l'espace, la somme des forces vives reprend une valeur identique.

8. Cela nous conduit à rechercher quelles relations générales existent entre les transformations que le système précédent peut éprouver, à partir d'un certain état originel, arbitraire d'ailleurs.

La somme des forces vives étant $\sum\frac{mv^2}{2}$, dans un état quelconque pris arbitrairement;

$\sum\frac{mv_0^2}{2}$, dans un certain état défini;

Enfin $\sum\frac{mv_1^2}{2}$ dans un autre état défini;

ΣT_0 étant le travail des forces pendant que le système passe du premier état au second;

ΣT_1, le travail des forces pendant l'autre transformation;
on a entre ces quantités les relations suivantes :

$$\sum\frac{mv_0^2}{2}-\sum\frac{mv^2}{2}=\Sigma T_0;$$

on a de même

$$\sum\frac{mv_1^2}{2}-\sum\frac{mv^2}{2}=\Sigma T_1;$$

d'où l'on tire par différence :

$$\sum\frac{mv_1^2}{2}-\sum\frac{mv_0^2}{2}=\Sigma T_1-\Sigma T_0.$$

De là résulte, pour un état quelconque :

$$\sum \frac{mv_1^2}{2} - \Sigma T_1 = \sum \frac{mv_0^2}{2} - \Sigma T_0 = \text{constante.}$$

Cette quantité constante, caractéristique d'un système qui n'est soumis à l'action d'aucune cause extérieure et indépendante de ses coordonnées actuelles, est ce que M. Rankine a appelé l'*énergie* du système.

9. D'après ce qui précède :

[3] « L'énergie totale d'un système, soumis uniquement à des actions inté- » rieures, est constante. »

Cet énoncé est désigné sous le nome de *principe de la conservation de l'énergie*.

On dit aussi, mais d'une manière moins correcte, *principe de la conservation de la force*.

10. Ainsi l'énergie totale est la somme de deux quantités, savoir : l'*énergie actuelle*, qui n'est autre chose que la force vive, $\sum \frac{mv^2}{2}$, et qui est susceptible de se consommer en travaux ultérieurs ;

Et l'*énergie virtuelle* ou *potentielle*, ΣT prise en signe contraire, qui exprime la force vive déjà transformée en travaux accomplis depuis un certain état initial.

Ces deux quantités sont complémentaires : à peu près comme dans un ressort vibrant, dont la force vive est nulle aux points les plus extrêmes de sa course, le travail accompli étant maximum ; tandis que la force vive est maxima et le travail accompli nul dans la position d'équilibre.

Pour appliquer ces principes à l'étude des phénomènes chimiques, il convient maintenant de présenter quelque idée générale sur la constitution de la matière et sur la nature des mouvements dont elle est animée. Exposons d'abord les notions que la physique nous fournit ; puis nous examinerons celles qui résultent de la chimie.

§ 3. — CONSTITUTION PHYSIQUE DE LA MATIÈRE.

1. L'étude des phénomènes physiques conduit à envisager les corps comme formés de particules extrêmement petites, exerçant les unes sur les autres des actions mutuelles. Elles peuvent être assemblées sous trois états distincts, savoir : l'*état solide*, l'*état liquide* et l'*état gazeux;* trois états sous lesquels un même corps peut en général subsister.

2. Dans l'*état solide*, le volume et la forme de la masse sont constants, c'est-à-dire que les particules sont assujetties à demeurer à des distances sensiblement fixes et disposées suivant des directions à peu près invariables, ainsi qu'on le voit surtout dans les corps cristallisés. Ces particules ne peuvent éprouver que des mouvements d'ensemble, ou bien des vibrations intérieures, dans lesquelles les particules oscillent autour d'une position d'équilibre.

Un tel état ne saurait être conçu que si l'on admet dans les corps des vides intérieurs et des actions attractives, qui tendent à rapprocher les particules ; en

même temps, certaines actions répulsives agissent suivant une fonction différente de la distance, et empêchent le rapprochement de devenir complet. Ces actions répulsives augmentent en général sous l'influence de l'échauffement, lequel tend à dilater la plupart des corps solides.

3. Dans l'*état liquide*, le volume occupé par la masse est constant, mais celle-ci prend la forme du vase qui la renferme; d'où il résulte que les particules sont assujetties seulement à demeurer à des distances fixes les unes par rapport aux autres, leur disposition relative pouvant changer et être modifiée avec une extrême facilité; à peu près comme un système de petites billes, contenues dans un vase complètement rempli, et qui roulent les unes sur les autres sous l'influence des impulsions les plus faibles. Trois genres de mouvements intérieurs sont possibles dans les particules d'un liquide, savoir : des mouvements vibratoires, comme dans les solides; des mouvements de roulement, sans déplacement du centre de gravité; enfin des mouvements de translation, en vertu desquels une particule se transporte en glissant à travers les autres.

Ici encore deux genres d'actions doivent être invoqués pour concevoir les phénomènes, savoir : des actions attractives, qui empêchent les particules de se disperser au loin sous l'influence de la moindre impulsion; et des actions répulsives, qui s'opposent à leur rapprochement. Certaines de ces actions répulsives sont développées par l'échauffement, lequel dilate en général les liquides et possède le pouvoir de faire passer les corps de l'état solide à l'état liquide.

4. Enfin, dans l'*état gazeux*, les particules s'écartent les unes des autres, sans autre limite que les parois des vases qui les renferment, et sur lesquelles elles exercent une certaine pression. Les actions attractives, si manifestes dans l'état solide, deviennent insensibles dans l'état gazeux; tandis que les actions répulsives s'exercent d'une façon prépondérante. Ces dernières actions sont surtout développées par la chaleur, qui accroît la pression exercée par les gaz sur les parois des vases qui les renferment. C'est, d'ailleurs, l'acte de l'échauffement qui fait passer tour à tour un même corps, tel que l'eau ou le mercure, de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux, en effectuant certains travaux sur leurs particules, en même temps qu'il en accroît sans cesse la force vive.

On peut se représenter les actions répulsives qui s'exercent dans un gaz comme dues à l'élasticité des particules dernières du gaz, lesquelles se comporteraient à la façon de myriades de petites billes élastiques, animées d'un mouvement incessant, et rebondissant sur les parois des vases qui les renferment; vases dont elles n'occuperaient, si elles étaient immobiles, qu'une très faible portion. Ces particules sont susceptibles de trois espèces de mouvements, savoir : des mouvements de translation qui les entraînent en ligne droite suivant une direction déterminée, jusqu'à ce qu'elles rencontrent une paroi, ou bien une autre particule; des mouvements de rotation, qui se développent sous l'influence des chocs; enfin, des mouvements de vibration, produits, soit par les chocs, soit par l'action de la chaleur. La réalité de ces derniers mouvements est attestée par les phénomènes optiques; leur existence, jointe à celle des phénomènes d'élasticité, tend à établir que les particules des corps gazeux, si petites qu'elles soient, sont en réalité des masses d'un certain volume, comparables jusqu'à un

certain point à des corps solides et formées elles-mêmes de particules infiniment plus petites.

Telle est la conception physique de l'état des corps matériels.

§ 4. — CONSTITUTION CHIMIQUE DE LA MATIÈRE.

1. La chimie apporte à nos conceptions des notions nouvelles. En effet, la plupart des corps que nous connaissons sont des corps composés, c'est-à-dire susceptibles d'être réduits par l'analyse chimique en éléments plus simples. Or, cette analyse s'applique aux particules même les plus petites que la physique nous fasse concevoir, telles que les particules gazeuses : chaque particule d'eau gazeuse, par exemple, peut être décomposée en plusieurs particules d'hydrogène et d'oxygène, invariablement liées dans le gaz aqueux.

2. Ce n'est pas tout : les particules des corps ne sont pas indéfiniment divisibles par les procédés chimiques. L'analyse, en effet, ne tarde pas à atteindre les *substances simples*, ou *éléments chimiques*, qu'aucune action connue ne peut décomposer : ce sont donc là les dernières particules accessibles à nos expériences. Cette circonstance les fait quelquefois désigner sous le nom d'*atomes*, mot qu'il ne faudrait pas entendre dans un sens absolu ; car les propriétés physiques des particules dernières que nous connaissons obligent à les concevoir comme formées elles-mêmes de particules infiniment plus petites, de l'ordre de grandeur de celles qui constitueraient la *matière éthérée* des physiciens.

3. Quoi qu'il en soit de ces spéculations, les particules dernières de la chimie possèdent une masse déterminée. En effet, l'expérience nous enseigne que : *les éléments chimiques se combinent suivant des rapports de poids absolument invariables pour chaque composé défini.*

4. *Ces poids sont multiples les uns des autres*, par des nombres simples, dans les composés qui résultent de l'union de deux éléments.

5. Enfin ces poids sont tels que *les rapports suivant lesquels deux éléments se combinent avec un troisième* (ou leurs multiples) *sont précisément les mêmes que les rapports suivant lesquels ils se combinent entre eux.*

Dès lors ce sont aussi les *rapports suivant lesquels les éléments se substituent* les uns aux autres, dans leurs combinaisons. Ils constituent ce que l'on appelle les *équivalents chimiques*.

Ainsi les équivalents expriment les rapports de poids des dernières particules élémentaires, dont la réunion constitue tous les composés chimiques.

Observons que ces rapports sont connus seulement à un multiple près ; car on a dû faire un choix, toutes les fois qu'il s'est agi de déterminer chacun d'eux parmi les divers nombres qui expriment les combinaisons formées en proportions multiples.

6. Les lois générales de la chimie étant ainsi établies par des expériences fondées uniquement sur la connaissance des poids des matières qui se combinent, rapprochons ces lois des connaissances acquises en physique sur la constitution des corps.

C'est surtout l'étude des gaz qui offre à cet égard les résultats les plus intéressants.

Les particules dernières des gaz, envisagées au point de vue physique, sont nécessairement : ou les mêmes que celles qui concourent aux phénomènes chimiques; ou formées par l'assemblage d'un certain nombre de ces dernières. C'est en effet ce que vérifie l'étude physique des gaz, en montrant d'ailleurs que le nombre dont il s'agit ne surpasse pas 2, ou 4 au plus, dans les cas les plus compliqués. En effet :

7. *Loi des densités gazeuses.* — Les poids de tous les gaz, simples ou composés, pris sous le même volume, sont proportionnels à leurs équivalents (ou à des multiples simples de ceux-ci, tels que 2 ou 4).

En transportant, par hypothèse, les propriétés d'un volume déterminé d'un gaz à chacune des particules qui le constituent, on peut traduire cette loi sous une forme concrète, et dire que : tous les gaz renferment le même nombre de particules (ou des nombres doubles ou quadruples de celui-là).

On appelle en particulier *poids moléculaires*, des poids proportionnels à ceux des divers gaz pris sous le même volume.

8. *Loi des chaleurs spécifiques gazeuses.* — Les divers gaz simples, pris sous le même volume, absorbent la même quantité de chaleur, pour une même élévation de température; c'est-à-dire, comme nous le montrerons tout à l'heure, qu'ils éprouvent un même accroissement de force vive.

On en déduit avec probabilité que : la force vive totale communiquée par la chaleur est la même pour tous les gaz simples, pris sous le même volume. D'où l'on conclut encore que : la force vive de chaque particule élémentaire, dans les gaz simples, offre, soit une même valeur, soit la moitié, soit le quart de cette valeur.

9. Des relations analogues, mais moins précises, existent pour l'état solide, entre les chaleurs spécifiques des divers éléments, entre leurs densités, et même en général entre les diverses propriétés qui dépendent des masses relatives. Ces relations se vérifient surtout pour les groupes de corps analogues; mais elles n'offrent pas pour l'ensemble des corps solides une signification, soit théorique, soit expérimentale, aussi certaine que pour les corps gazeux. Nous ne saurions cependant les négliger; car elles manifestent le rôle capital des dernières particules chimiques dans l'étude des propriétés physiques des corps.

10. *Notation atomique.* — On a cherché à simplifier les énoncés précédents, en admettant que tous les gaz renferment précisément le même nombre de particules (hypothèse d'Avogadro), et en choisissant de préférence les équivalents qui satisferaient à cette condition fondamentale. Comme elle ne suffisait pas, on l'a complétée, ou plutôt altérée, par l'intervention de la loi des chaleurs spécifiques solides, laquelle manque de rigueur. Les équivalents ainsi déterminés ont été appelés *poids atomiques*. Mais, en réalité, les poids atomiques ne présentent pas un caractère plus absolu que les équivalents proprement dits; attendu qu'il n'a pas été possible de faire concorder exactement dans leur détermination les rapports de poids tirés des combinaisons chimiques, avec ceux qui sont déduits des densités gazeuses et des chaleurs spécifiques. En fait, les vrais poids moléculaires sont : tantôt égaux aux nouveaux poids atomiques (acide chlorhydrique, alcool, etc.); tantôt doubles (hydrogène, azote, etc.); tantôt triples (ozone); tantôt quadruples (phosphore, arsenic). En outre, les partisans de la nouvelle théorie

excluent le rapport égal à un demi, quoique ce rapport paraisse établi par l'expérience pour un certain nombre de corps.

Les dernières particules physiques des gaz ne sont donc, d'après la notation atomique moderne, pas plus que d'après la notation des anciens équivalents, identiques avec les particules dernières de la chimie (1).

Quoi qu'il en soit, les développements qui précèdent montrent quelles relations étroites existent entre la constitution physique et la constitution chimique des corps; ils justifient de plus en plus l'intervention des notions mécaniques en chimie.

Revenons donc à la combinaison chimique.

§ 5. — AFFINITÉ.

Le moment est venu de définir l'*affinité* : c'est la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés. Dans l'étude de cette résultante, on doit tenir compte des actions naturelles qui peuvent modifier, c'est-à-dire déterminer ou faciliter, soit la combinaison des éléments, soit la décomposition des corps composés. Telles sont la chaleur, l'électricité, la lumière, et même, dans certains cas, les effets mécaniques du choc ou de la pression.

Pour bien concevoir les effets développés par ces diverses actions, il convient d'observer que les particules de tout corps simple ou composé, pris spécialement dans l'état gazeux, mais aussi même dans les états solide et liquide, sont animées des mouvements multiples définis plus haut. Ces mouvements existent à la fois : dans chacune des particules composées, qui constituent les combinaisons; dans chacune des particules élémentaires, dont l'association constitue les particules composées ; enfin dans chacune des particules infiniment plus petites signalées plus haut, et dont l'association constitue probablement les corps simples eux-mêmes.

§ 6. — DÉGAGEMENT DE CHALEUR DANS LES ACTIONS CHIMIQUES.

1. On admet aujourd'hui qu'au moment de la combinaison chimique, il y a précipitation des molécules les unes sur les autres, avec une grande vitesse : de là résulte un dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc de deux masses sensibles, par exemple d'un marteau sur une enclume. Les causes de ce dégagement de chaleur se comprennent aisément, si l'on remarque que chacune des masses moléculaires ainsi précipitées doit être conçue comme animée, dans son état primitif, de diverses espèces de mouvements : mouvements de translation, mouvements de rotation, mouvements de vibration ; tous mouvements qui sont d'ordinaire détruits ou transformés dans la formation du nouveau composé. Les distances des molécules, et, par suite, leurs actions réciproques, sont changées; les liaisons primitives sont pour la plupart anéanties, ou remplacées par de nouvelles dépendances. Les travaux effectués pendant

(1) Voyez l'exposé et la discussion de la théorie atomique moderne dans ma *Synthèse chimique*, p. 154 à 171. Chez Germer Baillière, 1876.

ces divers changements se traduisent, en général, de même que ceux qui ont lieu pendant le choc, par des dégagements de chaleur.

Si nous pénétrons plus avant dans l'analyse des causes qui déterminent ces dégagements de chaleur, nous sommes conduits à distinguer : la chaleur développée par les énergies chimiques proprement dites et celle qui résulte des changements d'états, laquelle dérive plus spécialement des énergies physiques.

2. Aux *énergies physiques*, nous rapporterons la chaleur dégagée ou absorbée par la liquéfaction des gaz, la solidification des liquides, les changements de volume et de chaleur spécifique dans les gaz, les liquides et les solides, les changements de tension de vapeur et de fluidité dans les liquides, la cristallisation et les changements de forme cristalline dans les solides, ainsi que les modifications diverses de l'état amorphe, etc., etc.; bref, l'ensemble des changements observés, toutes les fois que les propriétés du composé ne sont pas exactement celles d'un simple mélange des composants.

3. *Énergies chimiques.* — Cependant la chaleur dégagée par suite d'une perte d'énergie physique ne représente, dans un grand nombre de cas, qu'une fraction minime, sinon même nulle, de la chaleur développée réellement par la combinaison : c'est ce qui résulte de la comparaison entre la chaleur spécifique des éléments gazeux et celle de leurs composés, pris sous le même état.

Développons cette comparaison : la chose est utile, attendu que la chaleur dégagée dans les réactions chimiques avait été expliquée à l'origine par l'inégalité des chaleurs spécifiques du composé et de ses éléments. Sans méconnaître que cette inégalité ne joue un rôle important dans la chaleur développée par les gaz formés avec condensation, il n'est pas cependant possible d'y recourir quand il s'agit des gaz composés formés sans condensation, tels que le bioxyde d'azote, gaz dont la chaleur spécifique est précisément la somme de celles de ses composants. Il en est de même de l'acide chlorhydrique, si l'on veut bien négliger le léger excès que la chaleur spécifique du chlore présente sur celles des autres gaz simples. Il en est de même *à fortiori* de l'oxyde de carbone, la chaleur spécifique équivalente du carbone sous la forme solide étant moindre que celles des éléments actuellement gazeux.

Ce n'est pas non plus par l'inégalité des chaleurs spécifiques que l'on expliquera la chaleur dégagée dans la formation de ces gaz composés dont la chaleur spécifique équivalente varie et devient supérieure à celles de leurs composants, à partir d'une certaine température. Tel est le cas de l'acide carbonique, lorsqu'il est formé vers 200 ou 300 degrés, par l'union de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. Il paraît en être de même pour la plupart des gaz formés avec condensation.

4. Ceci montre que la cause fondamentale de la chaleur dégagée par les actions chimiques doit être cherchée dans la constitution même des molécules élémentaires, opposées l'une à l'autre par l'acte de la combinaison. Il y a là des travaux spéciaux, d'une grandeur parfois extrême : soit qu'il s'agisse de la chaleur dégagée par la réaction directe du chlore sur l'hydrogène (+ 22 000 calories); soit que l'on envisage la chaleur dégagée par la décomposition du bioxyde d'azote en ses éléments (+21 600 calories), chaleur qui se retrouve en plus dans les combustions opérées par ce gaz composé.

5. L'énergie extraordinaire qui se manifeste ainsi ne saurait tirer son origine de la force vive fournie aux gaz par la seule action de l'échauffement, qui les maintient à une température déterminée ; c'est-à-dire de la force vive actuelle, qui correspond aux mouvements des particules gazeuses proprement dites. En effet la force vive actuelle est la même, dans les cas cités ici, pour le gaz composé et pour ses éléments. La chaleur dégagée doit donc sortir de quelque source différente, et qui demeure en dehors de toute théorie calorifique des gaz, fondée sur des données purement physiques. Ainsi on doit attribuer la chaleur dégagée dans ces circonstances : soit à des travaux résultant d'un changement de disposition entre les particules chimiques dont l'assemblage, par groupes doubles ou quadruples, constitue chaque molécule physique élémentaire ; soit et plutôt à des travaux spéciaux et à une réserve de forces vives, propres aux éléments eux-mêmes, et dépendant de la structure de leurs particules caractéristiques, en tant que celles-ci seraient constituées par des parties infiniment plus petites de matière éthérée ou analogue. On conçoit que la chaleur dégagée par un tel ordre de travaux chimiques puisse être indépendante de la température. Ajoutons enfin que les travaux de ce genre, si manifestes dans les combinaisons accomplies sans condensation, doivent se retrouver dans toutes les autres.

6. En résumé, les phénomènes thermochimiques peuvent être attribués aux transformations de mouvement, aux changements d'arrangement relatif, enfin aux pertes de force vive qui ont lieu, dans le moment où les molécules hétérogènes se précipitent les unes sur les autres pour former des composés nouveaux.

§ 7. — PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE CHIMIQUE.

1. Les phénomènes moléculaires que nous venons de signaler sont beaucoup plus délicats que ceux qui relèvent de la mécanique ordinaire; car dans cet ordre de métamorphoses on ne peut mesurer directement ni la grandeur des travaux, ni celle des forces vives. Mais leur étude a pris une face nouvelle, par suite des développements récents de la théorie mécanique de la chaleur. En effet, le principe d'équivalence entre les travaux mécaniques ordinaires et la chaleur, étant supposé vrai également pour les travaux moléculaires, nous mène à des conséquences que l'expérience vérifie d'une manière constante. La concordance de ces vérifications expérimentales avec les déductions théoriques, concordance soutenue dans des milliers d'observations, permet d'appliquer avec certitude à l'ensemble des phénomènes chimiques les relations générales qui existent, d'après les théories mécaniques nouvelles, entre la chaleur disparue et le travail produit : nous sommes ainsi conduits à une suite de déductions qui constituent les principes fondamentaux de la thermochimie et de la mécanique chimique.

2. Ce sont ces principes que nous allons exposer ; ils sont résumés dans trois énoncés fondamentaux, savoir :

Le principe des travaux moléculaires;

Le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, autrement dit principe de l'état initial et de l'état final ;

Le principe du travail maximum.

I. PRINCIPE DES TRAVAUX MOLÉCULAIRES. — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.*

Ce principe fournit la mesure des affinités chimiques.

II. PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE CALORIFIQUE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES, AUTREMENT DIT : PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL. — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ainsi la chaleur dégagée dans une transformation chimique demeure constante, de même que la somme des poids des éléments.

III. PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM. — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

La prévision des phénomènes chimiques se trouve ramenée par ce principe à la notion purement physique et mécanique du travail maximum accompli par les actions moléculaires.

Signalons encore l'énoncé suivant, qui se déduit du précédent, et qui est applicable à une multitude de phénomènes :

Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère à celle des corps présents dans le système, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.

§ 8. — PLAN DU PRÉSENT OUVRAGE.

Nous allons développer le sens et les applications de ces principes : les deux premiers seront exposés dans le premier volume, consacré à la *Calorimétrie chimique*, c'est-à-dire à l'étude des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques.

Le troisième principe formera l'objet principal du second volume, consacré spécialement à la *Mécanique chimique*, c'est-à-dire à l'étude des conditions qui déterminent et règlent les réactions chimiques.

Le premier volume lui-même sera partagé en trois livres :

Le LIVRE PREMIER développe les règles et les méthodes générales de la calorimétrie chimique.

Le LIVRE II contient la description des procédés expérimentaux et celle des appareils calorimétriques.

Le LIVRE III est consacré aux tableaux numériques : il comprend les nombres obtenus par expérience pour les quantités de chaleur dégagées ou absorbées pendant les divers changements d'états, physiques ou chimiques, dont les corps sont susceptibles dans les opérations de nos laboratoires.

Le second volume comprend deux livres, dont voici l'objet :

Le Livre IV est relatif à l'étude générale de la combinaison et de la décomposition chimiques : il embrasse ce que l'on pourrait peut-être appeler la *dynamique chimique.*

Le Livre V, enfin, renferme la *statique chimique* proprement dite, fondée sur le principe du travail maximum.

LIVRE PREMIER.

AFFINITÉ CHIMIQUE ET CALORIMÉTRIE.

CHAPITRE PREMIER.

PRINCIPE DES TRAVAUX MOLÉCULAIRES.

§ 1. — *Définitions.*

1. L'*affinité chimique* est la résultante des actions qui tiennent unies deux substances différentes (ou un plus grand nombre) dans une combinaison homogène, c'est-à-dire douée de propriétés physiques et chimiques définies, distinctes de celles des composants simplement mélangés, propriétés identiques d'ailleurs pour toutes les parties du composé.

2. *Le travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies dans l'acte de la combinaison.* En effet, d'après le principe des travaux moléculaires : *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.* Ce principe ne se démontre pas *à priori,* mais il est fondé sur la concordance constante de ses conséquences avec les faits observés.

3. Il résulte de là que la chaleur dégagée dans une réaction est précisément équivalente à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir, en sens inverse, pour rétablir les corps dans leur état primitif.

§ 2. — *Distinction entre les travaux physiques et chimiques.*

1. Ainsi les travaux accomplis par les forces moléculaires sont mesurés par les quantités de chaleur dégagées ou absorbées pendant l'accomplissement des réactions chimiques.

Ces travaux sont : les uns chimiques (changements de composition); les autres physiques (changements d'état ou de condensation).

Mais, pour définir ces divers travaux, il ne suffit pas d'écrire, comme on a coutume de le faire en chimie, la nature et les poids relatifs des corps réagissants; il faut encore connaître l'état actuel de chacun de ces corps, les effets mécaniques extérieurs, enfin la température exacte à laquelle on opère.

2. Précisons ces notions par quelques exemples : Soient le chlore et l'hydrogène : $35^{gr},5$ du premier gaz s'unissent avec 1 gramme du second, pour former l'acide chlorhydrique, en dégageant 22 Calories ; le composé occupe d'ailleurs le même volume que ses composants. Dans cette circonstance, le travail physique est nul et le travail chimique est représenté par $22,0 \times E$, E étant l'équivalent mécanique de la chaleur. C'est là un cas type, dont les conditions peuvent être rarement réalisées dans toute leur rigueur. Citons d'autres combinaisons, en en faisant varier les conditions.

3. *Volume constant.* — Soient, en effet, l'oxygène et l'hydrogène : 8 grammes du premier gaz s'unissent avec 1 gramme du second pour former de l'eau. Pour que les conditions de cette combinaison fussent comparables aux précédentes, il faudrait opérer *à volume constant* et sous une pression telle que l'eau conservât l'état gazeux à la température de l'expérience. Telle est la pression de $0^m,004$ à la température zéro. Dans ces conditions, la chaleur dégagée serait égale à $+28^{Cal},92$. Elle est, d'ailleurs, sensiblement indépendante de la pression initiale ; c'est-à-dire que l'on peut comprimer ou dilater les gaz composants, sans changer la chaleur dégagée, pourvu que le produit conserve l'état gazeux dans une capacité invariable. La chaleur dégagée ne dépend pas davantage, au moins en principe et pour les gaz parfaits, de la température à laquelle on opère.

4. *Pression constante.* — Mais il n'en est plus de même si l'on effectue la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène *sous pression constante.* En effet, dans cette condition, 3 volumes des gaz primitifs seront réduits à 2 volumes : réduction qui représente un certain travail, dû à des forces extérieures, telles que la pression atmosphérique. La chaleur dégagée par la formation de 9 grammes d'eau gazeuse, sous pression constante, sera donc un peu plus forte que la précédente : soit $+29^{Cal},5$ à la température zéro et sous la pression $0^m,004$.

A 100 degrés et sous la pression atmosphérique, on aura : $+29^{Cal},3$; à 200 degrés, sous la même pression, $+29^{Cal},4$.

On voit que la quantité de chaleur dégagée à pression constante varie avec la température des gaz, lorsque la combinaison est accompagnée par un changement de volume. Cependant cette variation est faible, tant que l'intervalle des températures envisagées est peu étendu. La quantité de chaleur dégagée est d'ailleurs indépendante, en principe et pour les gaz parfaits, de la pression absolue sous laquelle on opère. En fait, elle ne varie guère avec la pression ; du moins tant que cette pression n'est pas très considérable, et voisine de celle qui serait capable de liquéfier les produits de la réaction.

5. *Explosion.* — Les résultats seront tout autres, si le mélange d'hydrogène et d'oxygène, au lieu de se combiner peu à peu dans un réservoir, et sans produire d'effets mécaniques sur les corps extérieurs ; si ce mélange, disons-nous, se combine tout d'un coup en masse et avec détonation. Dans ce cas, il y aura disparition d'une certaine quantité de chaleur, correspondant aux vibrations et aux effets mécaniques extérieurs développés par l'explosion. La chaleur réellement dégagée dans cette circonstance sera donc moindre que dans la précédente.

6. *Changements d'état.* — Jusqu'ici nous avons admis que la combinaison des deux gaz avait lieu sans changement d'état ; mais l'eau prend l'état liquide, lorsqu'on opère à la température et sous la pression ordinaires. La chaleur dégagée est alors égale à $+34^{Cal},5$; elle comprend, non seulement la chaleur correspondant au travail chimique proprement dit, opéré à volume constant, mais encore celle qui répond aux travaux physiques effectués, d'abord par suite de la réduction des gaz de 3 volumes à 2 ; puis la condensation de l'eau : ce dernier effet représente, à zéro, + 5 Calories environ.

Enfin, si l'on opérait l'union de l'hydrogène et de l'oxygène à zéro, l'eau devenant solide, la chaleur dégagée s'élèverait à $+35^{Cal},2$, parce qu'elle serait accrue de $+0^{Cal},7$ en raison du travail physique qui répond à la solidification de l'eau.

On voit par là que la chaleur dégagée dans les actions chimiques varie avec les changements d'état (états solide, liquide, gazeux ou dissous), avec la pression extérieure, avec la température, etc. De là, la nécessité de définir toutes ces conditions, pour chacun des corps mis en expérience. C'est alors seulement que nous pourrons aborder la mesure de l'affinité proprement dite, c'est-à-dire la mesure des travaux purement chimiques.

§ 3. — *Conditions expérimentales des mesures calorimétriques.*

1. Or, les déterminations thermiques, telles que nous pouvons les effectuer dans nos calorimètres, comprennent à la fois les divers ordres de travaux qui viennent d'être cités ; il existe à peine un ou deux cas, tels que la combustion du chlore dans l'hydrogène, où l'on puisse mesurer directement la chaleur dégagée par les seuls travaux chimiques. En effet, il n'est presque jamais possible de faire agir directement les uns sur les autres les corps purs, pris tous dans l'état gazeux, ni même dans un état pareil, de façon à obtenir de nouveaux corps qui conservent cet état commun.

2. Par exemple, l'acide sulfurique anhydre, qui est solide, ne réagit que difficilement sur la chaux vive ou sur la baryte anhydre, substances solides, pour former les sulfates solides de chaux ou de baryte. Cette difficulté résulte précisément de l'état solide, commun à l'acide, à la base et au sel, état qui s'oppose à un contact régulier de toutes les parties réagissantes. Il convient donc de recourir à quelque artifice pour mesurer la quantité de chaleur dégagée dans la réaction, quelque simple que celle-ci soit en principe, c'est-à-dire pour déduire cette quantité de chaleur d'un système d'expériences effectives.

§ 4. — *Nécessité de rapporter les réactions à des états comparables.*

1. Alors même que l'on peut mesurer directement la chaleur dégagée dans une réaction, où tous les corps réagissants présentent le même état, il est encore nécessaire d'établir si cet état commun est comparable théoriquement avec l'état des corps similaires, capables de former des combinaisons analogues. Par exemple, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque peuvent être mis en réaction

sous trois états distincts et réalisables par expérience pour chacun d'eux, savoir: les états gazeux, liquide et dissous; leur combinaison, c'est-à-dire le chlorhydrate d'ammoniaque, pouvant être obtenue soit dans l'état solide, soit dans l'état dissous. Cela fait *dix-huit conditions* dans lesquelles peut être effectuée la réaction théorique

$$AzH^3 + HCl = AzH^3,HCl;$$

chacune de ces conditions répondant à un dégagement de chaleur déterminé, lequel varie de $+42,5$ (composants gazeux, composé solide) à $+12,4$ (tous corps dissous).

2. De même l'acide sulfurique hydraté et l'hydrate de potasse peuvent être pris chacun sous les trois états solide, fondu, ou dissous; l'eau et le sulfate de potasse produits par leur réaction pouvant être chacun, ou solide, ou fondu, ou dissous: ce qui fait 36 manières différentes d'envisager la réaction et de compter la chaleur dégagée, celle-ci variant depuis $+40^{Cal},7$ jusqu'à $+15^{Cal},7$, suivant la manière d'effectuer la réaction.

Laquelle de ces représentations, lequel de ces nombres choisirons-nous comme terme de comparaison?

3. On voit par là que la distinction entre les travaux d'ordre physique, tels que la fusion, la vaporisation, etc., et les travaux d'ordre chimique accomplis dans les réactions, spécialement dans la combinaison proprement dite, aussi bien que la mesure précise de chacun de ces travaux, à l'aide des données empruntées aux expériences thermiques; cette distinction et cette mesure, dis-je, exigent l'intervention d'un nouveau principe : c'est le second principe de la thermochimie que nous allons énoncer.

CHAPITRE II.

PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE CALORIFIQUE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES, AUTREMENT DIT PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL.

§ 1. — *Énoncé du principe.*

1. *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

2. Ainsi nous pouvons déterminer la transformation du carbone et de l'oxygène en acide carbonique par deux voies différentes: soit, en opérant direcment,

$$C + O^2 = CO^2,$$

ce qui dégage $+47$ Calories pour 6 grammes de carbone (diamant) et 16 grammes d'oxygène;

Ou bien en formant d'abord de l'oxyde de carbone

$$C + O = CO,$$

ce qui dégage $+12^{Cal},9$; puis en changeant l'oxyde de carbone en acide carbonique,

$$CO + O = CO^2,$$

ce qui dégage $+34^{Cal},1$.

La somme des deux nombres: $+34,1+12,9$ est égale à $+47,0$.

Le principe, presque évident dans l'exemple précédent, cesse de l'être dans la plupart des circonstances. Aussi n'avait-il été ni énoncé, ni même aperçu par les chimistes, dans les cas où les transformations directes ne sont pas possibles, et où les quantités cherchées se déduisent d'un système de réactions plus ou moins compliquées. C'est ce qui arrive par exemple dans la formation et les métamorphoses des composés organiques.

Quelle est la quantité de chaleur dégagée lorsque le formène se change en alcool méthylique :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2;$$

l'oxyde de carbone en acide formique :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4;$$

l'éthylène en alcool ordinaire :

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$

ou en acide acétique :

$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4;$$

l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque :

$$C^2HAz + 2\,H^2O^2 = C^2H^2O^4,AzH^3\,?$$

Aucune de ces transformations ne peut être produite dans le calorimètre, et la plupart d'entre elles ne peuvent même point être exécutées directement. Aussi personne n'avait évalué, ni même regardé comme évaluables par des expériences, ces quantités de chaleur, avant le moment où je les ai déduites de certaines données expérimentales déjà connues, en m'appuyant sur un énoncé rigoureux du second principe (1).

§ 2. — *Démonstration.*

1. On voit par là qu'il est nécessaire de donner une démonstration de ce principe fondamental. La démonstration résulte du principe des travaux moléculaires, combiné avec les notions de la mécanique rationnelle. En effet, si les quantités de chaleur dégagée dans les réactions d'un système qui a subi une métamorphose chimique représentent la somme des travaux qu'il faudrait accomplir

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, 1865, t. VI, p. 329-442.

pour ramener le système à ses conditions initiales, nous pouvons appliquer à un pareil système un principe général de la mécanique, celui des forces vives. Or, d'après ce principe, étant donné un état primitif d'un système et un état final également déterminés, la somme des travaux effectués dans la transformation doit toujours rester la même, quelle que soit la route suivie pour arriver au résultat final.

2. Nous venons de déduire *à priori* le second principe de la thermochimie, en supposant qu'il y a équivalence entre les quantités de chaleur et le travail moléculaire des réactions chimiques. Mais le même principe peut aussi être regardé comme le résumé de toutes les expériences qui ont été faites jusqu'à ce jour en thermochimie. En effet, les conséquences auxquelles il conduit ont été vérifiées si souvent et de tant de manières, que l'on ne saurait élever de doute vraisemblable sur la légitimité de ce principe.

3. Or, si on le regarde comme démontré expérimentalement, il est clair que l'on peut en déduire réciproquement la démonstration rationnelle du principe des travaux moléculaires.

4. Le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques a été entrevu depuis longtemps en thermochimie; mais, faute de le concevoir dans toute sa rigueur, on a souvent été conduit à des résultats inexacts. Montrons comment on doit s'en servir dans les applications. En effet, ce principe conduit à une méthode générale d'expérience et de calcul, destinée à évaluer les quantités de chaleur dégagées par la formation des composés chimiques.

§ 3. — *Méthode d'expérience et de calcul.*

1. Voici cette méthode. On forme deux cycles de réactions, à partir d'un certain système initial d'éléments ou de corps composés, jusqu'à un même système final. L'un de ces cycles comprend la formation, ou bien la décomposition, par une réaction praticable dans un calorimètre, de la substance dont on cherche la chaleur de formation; tandis que la même substance ne figure pas dans l'autre cycle, celui-ci renfermant seulement des corps dont la chaleur de formation est connue. En faisant les sommes des quantités de chaleur dégagées suivant l'un et l'autre des deux cycles, l'une des sommes renferme comme inconnue la quantité cherchée, et, en la retranchant de l'autre somme, on obtient la valeur de l'inconnue.

2. Soit, par exemple, la chaleur dégagée par la formation du sulfate de baryte, au moyen de l'acide sulfurique anhydre et de la baryte anhydre : elle ne peut être mesurée directement, à cause de l'irrégularité des réactions locales. Mais on y parvient comme il suit : on commence par dissoudre l'acide anhydre dans une grande quantité d'eau, opération facile à exécuter dans un calorimètre, et qui dégage

$$\text{pour } SO^3 = 40^{gr} : + 18^{Cal},70.$$

Nous en ferons autant pour la baryte, ce qui dégage

$$\text{pour } BaO = 76^{gr},5 : + 13^{Cal},9.$$

Puis nous ferons réagir les deux liqueurs, ce qui donne lieu à la précipitation du sulfate de baryte, SO^4Ba, avec un dégagement de chaleur égal à $+18^{Cal},4$.

La somme des trois quantités de chaleur successivement dégagées : $+18,7+13,9+18,4$, soit $+51^{Cal},0$, est la chaleur totale dégagée par l'union de l'acide et de la base anhydre, c'est-à-dire que

$$SO^3 + BaO = SO^4Ba, \text{ dégage : } +51^{Cal},0.$$

3. Le calcul des cas simples, où les combinaisons et les décompositions sont directes et successives, comme dans l'exemple précédent, n'offre aucune difficulté. Mais il paraît utile de donner quelques applications plus compliquées.

Supposons que l'on veuille déterminer la chaleur dégagée lorsque l'éthylène s'unit à l'eau pour former l'alcool et l'éther. J'ai trouvé que :

$$C^4H^4 + H^2O^2 \text{ liquide} = C^4H^6O^2 \text{ alcool liquide, dégage...... } +16,9.$$
$$2\,C^4H^4 + H^2O^2 \text{ liquide} = C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ éther liquide, dégage : } +35,0.$$

Pour déterminer ces quantités, j'ai combiné séparément les trois corps, éthylène, alcool, éther, avec une même substance, l'acide sulfurique anhydre, de façon à former un même composé, l'acide iséthionique (1).

La différence entre les quantités de chaleur dégagées, prises deux à deux et rapportées à un état identique de l'acide iséthionique, fournit les nombres qui viennent d'être transcrits.

4. Citons quelques cas plus difficiles, pour montrer l'emploi de la méthode. Soit la chaleur de formation de l'oxyammoniaque au moyen de ses éléments.

$$Az + H^3 + O^2 = AzH^3O^2 \text{ dissoute, dégage : } +19,0.$$

Cette quantité ne pouvant être mesurée directement, voici comment on y parvient (2). L'oxyammoniaque, mise en présence de la potasse, se décompose en azote, ammoniaque et eau :

$$3\,AzH^3O^2 \text{ dissoute} = 2\,Az + AzH^3 \text{ dissoute} + 3\,H^2O^2.$$

Or, cette réaction peut être effectuée dans un calorimètre, et l'observation prouve qu'elle dégage $+171$ Calories.

Pour tirer de là la chaleur de formation de l'oxyammoniaque depuis ses éléments : $Az + H^3 + O^2 + \text{eau} = AzH^3O^2$ dissoute, nous prendrons comme système initial : l'azote, l'oxygène, l'hydrogène,

$$3\,Az + 9\,H + 6\,O + \text{eau},$$

et comme système final : l'azote, l'ammoniaque et l'eau,

$$2\,Az + AzH^3 \text{ dissoute} + 3\,H^2O^2 + \text{eau}.$$

Cela posé, on aura :

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1876, t. IX, p. 328.
(2) *Ibid.*, 5e série, 1877, t. X, p. 433.

1er Cycle.

$3(Az + H^3 + O^2)$ + eau = $3 AzH^3O^2$ dissoute, dégage.....	$3x$
$3 AzH^3O^2$ dissoute = $2 Az + AzH^3$ dissoute + $3 H^2O^2$.......	+ 171
Somme.........	+ 171 + $3x$

2e Cycle.

$Az + H^3$ + eau = AzH^3 dissoute, dégage..................	+ 21,0
$3(H^2 + O^2) = 3 H^2O^2$..................................	+ 207,0
Somme..........	+ 228,0

$$3x + 171 = +228,0, \quad x = +19,0.$$

5. Soit enfin la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique, C^2AzH, laquelle fournit une application plus complète encore de la méthode. On calcule cette quantité en partant de la mesure de la chaleur dégagée par la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide cyanhydrique, lequel est transformé en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque; on étend ensuite le mélange avec de l'eau, afin de diluer l'excès d'acide chlorhydrique et de redissoudre le chlorhydrate d'ammoniaque précipité. On obtient ainsi en définitive (1) la chaleur dégagée par la réaction suivante:

C^2AzH pur et liquide + HCl étendn + $2 H^2O^2$
= $C^2H^2O^4$ (ac. formique) étendu + AzH^3,HCl dissous, dégage : + $11^{Cal},15$.

Pour tirer de là la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique, on établit deux cycles de métamorphoses entre les deux systèmes suivants:

Système initial:

$C^2 + H^5 + Az + O^6$ + HCl étendu + eau.

Système final:

$C^2O^4 + AzH^3$,HCl dissous + H^2O^2 + eau.

1er Cycle.

$C^2 + H + Az = C^2HAz$ pur et liquide.............	x.
	Cal.
$2(H^2 + O^2) = 2 H^2O^2$, dégage....................	+ 138,0
C^2HAz + HCl étendu (2) + $2 H^2O^2 = C^2H^2O^4$ étendu + AzH^3,HCl étendu............................	+ 11,15
$C^2H^2O^4$ étendu + changé en $C^2H^2O^4$ pur...........	− 0,10
$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4$ gaz + H^2O^2..................	+ 69,9
Somme.........	x + 218,95

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1875, t. V, p. 440.

(2) La réaction réelle s'effectue avec l'acide concentré; puis on étend d'eau la liqueur. Dans ces conditions, on obtient en plus la chaleur dégagée par la dilution du même acide chlorhydrique au moyen de la proportion d'eau employée; quantité qui doit être mesurée par une expérience spéciale et retranchée de la détermination relative à l'acide cyanhydrique. C'est ainsi que la valeur + $11,^{Cal}15$ a été obtenue.

2e Cycle.

$C^2 + O^4 = C^2O^4$	+ 94,0
$H^2 + O^2 = H^2O^2$	+ 69,0
$Az + H^3$ + eau = AzH^3 dissoute	+ 21,0
AzH^3 dissoute + HCl étendu = AzH^3,HCl étendu.....	+ 12,4
Somme.........	+ 196,4

$$x + 196,4 = + 196,4; \quad x = - 22,55.$$

Il y a donc absorption de chaleur dans la réunion du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, éléments qui concourent à former l'acide cyanhydrique liquide, et cette absorption s'élève à — 22,55 d'après les données ci-dessus.

§ 4. — *Conséquences du second principe.*

Exposons maintenant quelques-unes des conséquences qui découlent du second principe de la thermochimie. Ces conséquences peuvent être groupées sous six dénominations, savoir :

1° Théorèmes généraux sur les réactions;

2° et 3° Théorèmes sur la formation des sels solides et dissous;

4° Théorèmes sur la formation des composés organiques;

5° Théorèmes sur la chaleur mise en jeu dans les êtres vivants;

6° Théorèmes sur la variation de la chaleur de combinaison avec la température.

Chacun de ces énoncés sera suivi de sa démonstration; puis on en signalera les applications. Observons qu'il s'agit uniquement ici des théorèmes rigoureux, déduits par le raisonnement des principes généraux, et non des lois empiriques qui peuvent être reconnues par l'observation de certains groupes de composés ou de réactions. — (Cet exposé occupe les pages 14 à 136 du tome Ier de l'ouvrage dont nous présentons ici les extraits.)

LIVRE II.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

CHAPITRE PREMIER.

INTRODUCTION.

1. C'est avec le calorimètre à eau que j'ai effectué presque toutes les mesures des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans mes expériences. Cet instrument, employé par Dulong et par Regnault, et que M. Thomson met également en œuvre, me paraît celui qui offre les garanties de l'exactitude la plus grande. En effet, les quantités que l'on y détermine se rapprochent d'aussi près que possible de la définition théorique de la calorie; tandis que le calorimètre

à la glace de Lavoisier et Laplace, aussi bien que celui de M. Bunsen, et le calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann (1), déterminent des quantités différentes, telles que les poids de l'eau liquéfiée ou les dilatations de certains liquides. La relation de ces quantités avec la calorie doit être évaluée séparément, par un système d'expériences spéciales, et elle est exposée à varier incessamment suivant les conditions du milieu ambiant. On rencontre donc dans l'emploi de ces instruments toutes les incertitudes des mesures indirectes.

2. Je décrirai tout à l'heure l'instrument dont je me sers, et je préciserai les conditions dans lesquelles j'ai opéré, conditions qui m'ont permis de supprimer complètement la correction du refroidissement dans la plupart de mes expériences. Ces conditions sont d'une extrême simplicité et susceptibles d'être reproduites aisément par tous les chimistes et physiciens qui voudront exécuter des expériences semblables. Les mesures effectuées sont plus promptes d'ailleurs et le calcul en est plus aisé que dans aucune autre méthode.

3. Ainsi je décris, dans le CHAPITRE II, *les appareils calorimétriques ordinaires* ou *proprement dits*, leur emploi en général et la marche des calculs.

Dans le CHAPITRE III, je présente les dispositions relatives aux réactions des gaz et aux mesures prises dans des *calorimètres clos*.

Le CHAPITRE IV expose la marche à suivre dans l'étude des réactions qui doivent être accomplies au sein de *laboratoires* et *chambres spéciales*, plongés dans le calorimètre.

Le CHAPITRE V rapporte les dispositions que j'ai suivies pour mesurer la *chaleur spécifique* des solides et des liquides, la *chaleur de fusion*, le *point d'ébullition* et la *chaleur de vaporisation*. Ce chapitre peut être regardé comme un complément des descriptions et des préceptes présentés dans les traités de physique, relativement à ces importantes déterminations; descriptions et préceptes qu'il m'a paru d'ailleurs superflu de reproduire.

Dans le CHAPITRE VI et dernier, je décris un *thermomètre à air*, de très petites dimensions, qui permet de mesurer avec exactitude : soit les basses températures jusqu'à telle limite que l'on désire; soit les hautes températures, jusque vers 550 degrés, et même jusque vers 1000 degrés, moyennant certaines modifications.

CHAPITRE II.

APPAREILS CALORIMÉTRIQUES ORDINAIRES.

DIVISION DU SUJET.

Ce chapitre se divise en trois sections :

Dans une première section, je décrirai les instruments;

Dans une seconde section, j'exposerai les manipulations les plus générales auxquelles leur emploi donne lieu;

Puis, dans une troisième section, je présenterai le calcul des données obtenues et les vérifications.

(1) Voy. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1852, t. XXXV, p. 33; — 4e série, 1872, t. XXVI, p. 392.

PREMIÈRE SECTION. — DES INSTRUMENTS.

§ 1. — *Composition de mon appareil.*

Mon appareil se compose de trois portions fondamentales, savoir :

I. Un calorimètre ;

II. Un thermomètre ;

III. Une enceinte.

Le dessin ci-contre donnera une idée suffisante de l'appareil (réduction au cinquième).

IV. Un agitateur spécial est employé dans certaines expériences ; il est figuré séparément plus loin.

§ 2. — *Calorimètre proprement dit. — Description de l'instrument.*

1. Le *calorimètre* proprement dit se compose d'un vase de platine, de laiton ou de verre, à parois très minces, en forme de gobelet, pourvu de divers accessoires et posé sur trois pointes de liège. Décrivons-le avec détail.

2. Dans la plupart de mes expériences, j'ai employé un vase de platine cylindrique, capable de contenir 600 centimètres cubes de liquide et même un peu plus. Il a 120 millimètres de hauteur sur 85 millimètres de diamètre et pèse $63^{gr},43$.

3. Il est pourvu d'un *couvercle* de platine, agrafé à baïonnette sur les bords du vase cylindrique, et percé de divers trous pour le passage du thermomètre, de l'agitateur, des tubes abducteurs destinés aux gaz ou aux liquides, etc. Ce couvercle pèse $12^{gr},18$.

Il ne sert que dans certaines expériences, le calorimètre étant le plus souvent découvert.

4. Dans les expériences où l'équilibre de température est presque instantané, on peut supprimer le couvercle et l'agitateur et employer le thermomètre lui-même pour agiter le liquide ; ce qui simplifie les opérations.

Dans ces conditions, le calorimètre est très simple, comme on peut en juger. Réduit en eau, il vaut de 2 à 3 grammes, suivant les pièces accessoires ; c'est-à-dire que sa masse calorimétrique n'atteint pas la deux-centième partie de la masse des liquides aqueux qu'il renferme : cette circonstance est très favorable à la précision des expériences.

5. J'ai encore mis en œuvre plusieurs autres calorimètres de platine dont voici la désignation, le poids et la capacité :

			gr.		gr.
Kµ......	2 litres et quart.		321,61.	En eau.	10,45
M.G.....	1 litre.........		171,37.	»	5,57
G.C.....	Celui que j'ai décrit plus haut.				
Myg.....	300 cent. cubes.		112,54.	»	3,71
P.M.C...	150	Id.	75,64.	»	2,50
P.C.....	50	Id.	29,14.	»	9,96

6. Ces instruments fournissent des mesures d'autant plus exactes qu'ils sont plus grands, mais à la condition de consommer des poids de matières de plus en

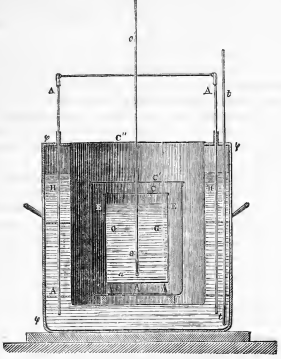


FIG. 1. — Calorimètre avec ses enceintes.

CG, calorimètre de platine. — C, son couvercle. — θθ, thermomètre calorimétrique. — EE, enceinte argentée. — C′, son couvercle. — HH, double enceinte de fer-blanc, remplie d'eau. — C″, son couvercle. — AA, son agitateur. — tt, son thermomètre. — φφ, enveloppe de feutre épais appliquée sur l'enceinte de fer-blanc.

plus considérables : ce qui limite l'emploi des grands instruments. Mais les petits sont de plus en plus sujets aux corrections du refroidissement; lesquelles sont,

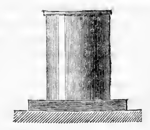


FIG. 2. — Calorimètre proprement dit.

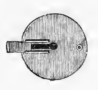


FIG. 3. — Couvercle.

au contraire, négligeables avec les calorimètres d'un demi-litre et au-dessus, pour la durée d'une expérience ordinaire (une à deux minutes), et toutes les fois que les excès de température demeurent inférieurs à 2 degrés (voy. plus loin).

Telles sont les raisons qui m'ont fait préférer, dans la plupart de mes expériences, l'instrument renfermant 600 centimètres cubes.

7. Le platine n'est pas seulement utile dans la construction des calorimètres à cause de sa faible chaleur spécifique (0,0324), mais aussi à cause de son grand pouvoir conducteur, qui lui permet de se mettre immédiatement en équilibre de température avec les liquides qu'il renferme.

En outre, sa couleur et son poli lui donnent un très grand pouvoir réflecteur, et, par conséquent, un pouvoir absorbant très faible; ce qui garantit l'instrument de platine contre les pertes ou gains dus au rayonnement.

Enfin, et c'est là une circonstance capitale en thermochimie, le platine et l'or, parmi les métaux usuels, sont les seuls métaux inattaquables par les liqueurs acides ou alcalines, par les acides nitrique, fluorhydrique; bref, par la plupart des agents énergiques qu'il est nécessaire de mettre en œuvre dans les expériences chimiques.

Le seul obstacle qui puisse faire hésiter dans l'emploi du platine, c'est le prix élevé de ce métal; mais cette considération ne saurait arrêter, si l'on observe que le prix du vase calorimétrique ci-dessus ne surpasse pas 100 à 120 francs.

8. Les calorimètres de laiton, si usités parmi les physiciens, ne peuvent guère être mis en œuvre que lorsque l'instrument est rempli d'eau pure ou d'un liquide neutre, condition qui en rend l'emploi très limité en chimie. En outre, la chaleur spécifique du laiton est triple de celle du platine. Je n'ai point employé ce genre de calorimètres, si ce n'est dans deux ou trois cas exceptionnels.

9. On est obligé de recourir au verre dans certaines expériences, telles que celles où l'on met en œuvre des agents oxydants, chlorurants, sulfurants, etc., capables d'attaquer le platine et les métaux.

Le calorimètre que j'ai employé de préférence dans ce genre d'essais consiste en un gobelet mince de verre de Bohême, coupé circulairement à sa partie supérieure, et rodé à l'émeri, de façon à pouvoir être fermé exactement par une plaque de verre percée de trous. Sa capacité est de 500 centimètres cubes; il pèse 98 grammes. Sa masse, réduite en eau, vaut 19 grammes, c'est-à-dire qu'elle est inférieure au vingt-cinquième de la masse du liquide aqueux qu'il contient.

J'ai aussi mis en œuvre un calorimètre de verre jaugeant un litre, pesant $127^{gr},38$, valant en eau $25^{gr},5$.

Les calorimètres de verre peuvent être pourvus d'agitateurs de verre, fabriqués avec des tubes creux de verre mince, que l'on courbe et façonne à la lampe. Dans le calcul, on tient compte seulement de la masse immergée, laquelle s'évalue d'après la longueur et le poids total du tube. Par exemple, un tel agitateur pesait $6^{gr},03$ et était long de 19 centimètres, dans mes essais. Le centimètre immergé valait en eau $0^{gr},066$; l'agitateur total, $1^{gr},20$.

Quant à la plaque supérieure, on n'en tient aucun compte, en admettant qu'elle n'enlève pas une portion sensible de chaleur à l'instrument, à cause de la faible conductibilité de la paroi du verre.

Dans un grand nombre d'expériences et toutes les fois qu'il était nécessaire de recourir à des calorimètres absolument clos, j'ai employé comme calorimètres des fioles de verre jaugeant de 700 à 800 centimètres : ces instruments seront décrits dans le troisième chapitre.

En somme, sauf les cas spéciaux qui viennent d'être réservés, l'emploi du verre est moins favorable que celui du platine, à cause de sa chaleur spécifique six fois aussi grande. En outre, le verre, en raison de sa transparence, est bien plus sensible que les métaux aux rayonnements exercés par le milieu ambiant ou vers ce milieu.

§ 3. — *Agitateurs.*

1. On sait que l'eau d'un calorimètre a besoin d'être maintenue en mouvement continuel, afin d'établir une température uniforme dans toutes ses parties. On remplit d'ordinaire cette indication, soit à l'aide du thermomètre lui-même, soit à l'aide d'une simple tige de verre ou de métal, munie de petites palettes et que l'on remue à la main (fig. 4); soit à l'aide de lames horizontales. disposées en forme d'anneaux circulaires, placées à des hauteurs différentes et fixées sur des tiges verticales. Un mouvement alternatif de haut en bas et de bas en haut, communiqué à ce système par la main ou par un moteur mécanique, permet d'agiter l'eau et d'en mélanger les couches. Cette disposition, fort usitée en physique, offre pourtant quelques inconvénients. Elle ne mélange pas toujours parfaitement les couches, à cause de l'uniformité du mouvement. En outre, elle active beaucoup l'évaporation de l'eau entraînée au dehors, à la surface des anneaux et de leurs tiges, lors de chaque soulèvement; ce qui introduit une cause d'erreur très sensible dans les expériences de longue durée. Le mouvement horizontal d'une lame verticale, animée d'un mouvement giratoire, ne donne pas lieu à la même objection d'évaporation; mais il ne produit qu'un mélange très imparfait des couches liquides.


Fig. 4.

2. J'ai imaginé un nouvel agitateur, qui n'offre pas les mêmes inconvénients et qui a l'avantage de mêler plus complètement toutes les couches d'eau, avec une moindre dépense de force, sans pourtant accélérer l'évaporation.

3. Mon agitateur (fig. 5) se compose de quatre larges lames hélicoïdales A, A', A'', A''', très minces, inclinées à 45 degrés environ sur la verticale et normales à la surface interne du cylindre employé comme calorimètre. Elles sont assemblées sur un cadre formé de deux anneaux horizontaux, B, B', qui terminent ce cadre à ses extrémités, et de quatre fortes tiges verticales, le tout de platine ou de laiton, suivant les besoins.

Les lames, larges de 10 millimètres environ, et les anneaux, de même diamètre, sont disposés de façon à former un ensemble concentrique à un vide cylindrique intérieur; ensemble enveloppé lui-même et presque touché par le vase cylindrique VV, qui constitue mon calorimètre.

Deux des tiges verticales se prolongent de 15 centimètres environ au-dessus du calorimètre, et sont réunies, à leur partie supérieure, par une demi-bague CC, de bois, d'une largeur et d'une épaisseur convenables. D'autre part, l'anneau inférieur est muni de quatre petits pieds ou prolongements, longs de quelques

millimètres, et disposés de façon à faire reposer l'agitateur sur leurs bouts arrondis, au fond du calorimètre.

Voici le tout, figuré au centre du calorimètre (fig. 5).

Dans le vide cylindrique, entouré par l'agitateur, on place le thermomètre et les appareils convenables.

4. Pour se servir de cet agitateur, on saisit à la main, ou avec un appareil mécanique (tourne-broche, moteur hydraulique, moteur électro-magnétique, etc.), la demi-bague de bois, on soulève l'agitateur de quelques millimètres et on lui imprime un mouvement horizontal, rotatoire autour de son axe vertical : ce mouvement est alternatif et comprend un arc de 30 à 35 degrés. Par suite, l'eau du calorimètre se trouve chassée vers le centre et à toutes les hauteurs à la fois, étant poussée brusquement par les lames hélicoïdales, qui frappent l'eau sous un angle de 45 degrés avec la verticale.

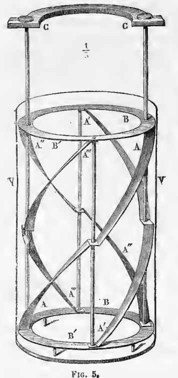


Fig. 5.

Le degré de perfection que l'on réalise ainsi dans le mélange des couches, et la promptitude avec laquelle on atteint ce résultat, même avec un faible effort et un mouvement peu rapide, sont surprenants.

En outre, l'agitateur, ne sortant pas continuellement du liquide, comme il arrive pour les agitateurs mus de haut en bas, n'expose pas à l'évaporation, très sensible, que ceux-ci provoquent, ni aux causes d'erreur qui en résultent.

5. Terminons en faisant observer que le nouvel agitateur n'exclut pas la possibilité de couvrir le calorimètre. A cet effet, il suffit de pratiquer dans le couvercle deux rainures circulaires correspondant aux arcs parcourus pendant le mouvement. Cette disposition, de même que les trous relatifs au thermomètre, à l'entrée et à la sortie des gaz, etc., est facile à réaliser en choisissant pour couvercle une mince lame de carton, plaquée avec des feuilles d'étain collées sur ses deux faces ; on la taille ensuite aisément, suivant le besoin.

6. L'agitateur et le couvercle ne sont pas les seuls accessoires des calorimètres; on doit y comprendre encore, dans certaines expériences, de petits flacons de platine mince (fig. 6), des cylindres du même métal (fig. 7), qui peuvent être eux-mêmes pourvus de tubes à dégagement (fig. 8), des serpentins et récipients de platine de formes diverses (fig. 9), des tubes de verre très minces, des ampoules soufflées, etc., etc. : accessoires qui doivent être rendus aussi légers que possible et dont on détermine le poids précis et la valeur en eau. Je crois inutile de les figurer tous ici, me réservant d'indiquer plus loin les plus importants.

Suivent dans l'ouvrage (tome Ier, pages 147 à 318), les indications relatives aux mesures de poids et de volume, nécessaires en calorimétrie ; la description

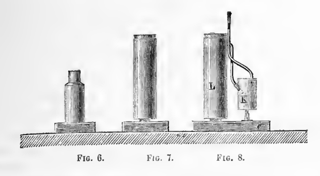


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

des thermomètres étalons et des thermomètres calorimétriques, leur graduation, leurs points fixes, leur vérification, etc., l'étude des enceintes du calorimètre. Vient alors la description des manipulations dans les cas variés qui peuvent se

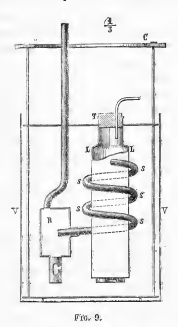


Fig. 9.

présenter en chimie : liquides, solides, gaz, corps altérables au contact de l'air, etc., etc. On termine par les procédés de calcul, en discutant avec un soin particulier la correction du refroidissement.

LIVRE III.

DONNÉES NUMÉRIQUES.

CHAPITRE PREMIER.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1. — *Division.*

1. La quantité de chaleur dégagée dans une combinaison chimique, et plus généralement la chaleur dégagée dans une réaction quelconque, mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans la combinaison ou dans les réactions. Ce travail varie suivant l'état des corps réagissants et suivant l'état des produits, lesquels dépendent de la température, de la pression et de diverses autres conditions physiques. De là la nécessité de définir la chaleur dégagée dans ces diverses conditions.

2. A cette fin, nous allons présenter toutes les valeurs numériques qui ont été obtenues jusqu'à ce jour en thermochimie ; nous ramènerons d'abord, autant que possible, les combinaisons à un état physique identique pour les composants et pour le composé. Nous définirons ainsi :

1° Les chaleurs de combinaison rapportées à l'état gazeux (Chapitre II) ;

2° Les chaleurs de combinaison rapportées à l'état liquide (Chapitre III) ;

3° Les chaleurs de combinaison rapportées à l'état solide (Chapitre IV).

Dans les chapitres suivants, nous réunirons toutes les combinaisons pour lesquelles l'état physique du composé n'est pas le même que celui des composants : circonstance qui se présente le plus ordinairement dans les réactions chimiques rapportées à l'état actuel des corps réagissants.

Ainsi le Chapitre V sera consacré aux combinaisons des métalloïdes et des métaux ;

Le Chapitre VI, à la formation des sels ;

Le Chapitre VII, à la formation des composés organiques depuis les éléments, et aux transformations réciproques de ces composés.

3. Toutes les données qui précèdent sont relatives à la température ordinaire ; pour les étendre à une température quelconque, il est nécessaire de connaître les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par les changements d'état, ainsi que les chaleurs spécifiques des corps simples ou composés sous les quatre états gazeux, liquide, solide et dissous, qu'ils sont susceptibles d'affecter dans nos expériences. Tel est l'objet des chapitres suivants :

Le Chapitre VIII concerne les changements d'état (vaporisation et fusion).

Le Chapitre IX comprend les chaleurs spécifiques des gaz simples et composés ;

Le Chapitre X, les chaleurs spécifiques des liquides ;

Le Chapitre XI, les chaleurs spécifiques des corps solides, simples et composés ;

Le Chapitre XII, les chaleurs spécifiques des dissolutions ;

Le CHAPITRE XIII, les chaleurs de dissolution des gaz, des liquides et des solides;

Le CHAPITRE XIV, les changements isomériques.

Les chapitres précédents renferment plus de dix mille nombres, distribués dans quatre-vingt-neuf tableaux, et qui résument les observations de plusieurs générations de physiciens et de chimistes, depuis Dulong et Petit, Hess, Regnault, Favre et Silbermann jusqu'aux contemporains. Ces tableaux et leur commentaire occupent 235 pages de l'ouvrage : on ne saurait en présenter ici une analyse, même sommaire.

LIVRE IV.

DE LA COMBINAISON ET DE LA DÉCOMPOSITION CHIMIQUES.

CHAPITRE PREMIER.

PROBLÈMES GÉNÉRAUX DE LA MÉCANIQUE CHIMIQUE.

§ 1. — *Énoncé des problèmes.*

1. Quelles conditions générales président à la formation des combinaisons chimiques et à leur décomposition? quels sont les systèmes stables, les réactions possibles et les réactions nécessaires, dans des circonstances déterminées? Voilà des questions qui se présentent continuellement au chimiste et qu'il lui importe au plus haut degré de savoir décider. Jusqu'ici il n'a guère pu le faire en vertu de prévisions déduites de lois véritables, et autrement que par une sorte d'instinct empirique, fondé sur la connaissance pratique des analogies. Or ce sont ces lois rationnelles dont la recherche et la découverte doivent être maintenant poursuivies.

2. Déclarons d'abord que les formules et les notations nous apprennent peu de chose à cet égard; car elles expriment seulement les poids relatifs des corps réagissants et la nature de leurs générateurs, sans nous révéler ni les propriétés mêmes de tous ces corps, ni les forces qui s'exercent entre eux.

3. Pour aborder et résoudre la mécanique chimique dans toute son étendue, il faudrait pouvoir calculer la nature et les propriétés des corps composés qui vont se former, d'après la nature et les propriétés des corps composants, opposés les uns aux autres dans une réaction. Or cette déduction ne serait possible que si l'on connaissait non seulement les masses mises en présence, masses dont les rapports sont définis par les équivalents; mais aussi les positions relatives de chacune des particules, élémentaires ou composées, dont la réunion constitue ces masses, leurs forces vives, leurs mouvements propres, enfin la nature exacte des forces qui s'exercent entre elles, tant en vertu de leurs actions réciproques que de la réaction du milieu éthéré qui les enveloppe. Quelques-unes de ces quantités sont maintenant définies par l'expérience; mais nous ignorons encore

la plupart d'entre elles, celles surtout qui se rattachent aux mouvements de chaque particule isolée. En raison de cet état d'imperfection de la science, les théories de la mécanique chimique ne sauraient être abordées aujourd'hui avec ce degré de généralité qui donne tant d'éclat et de certitude aux théories de la mécanique céleste. Ajoutons enfin que les données que nous venons de réclamer, fussent-elles toutes connues, leur calcul surpasserait vraisemblablement les ressources actuelles de l'analyse mathématique.

4. Cependant la doctrine des chimistes est plus avancée que les lignes précédentes ne porteraient à le croire; dès à présent, il est tout un ensemble de questions que l'état de la science et les progrès récents de la thermochimie nous permettent d'attaquer. En effet, la mécanique chimique roule sur deux ordres de problèmes :

Dans les uns, on envisage les propriétés du corps composé, pris en soi et supposé déjà constitué, et l'on se propose de les prévoir, d'après les propriétés de ses éléments. Or nous possédons à cet égard plusieurs lois fondamentales, telles que : les lois de la conservation de la nature et du poids des éléments; la loi des proportions définies suivant lesquelles ils se combinent; la loi des proportions multiples; la loi des équivalents; les lois des volumes moléculaires gazeux, liquides ou solides; la loi de l'isomorphisme; les lois des chaleurs spécifiques sous les trois états gazeux, liquide ou solide, etc., etc. Ces lois fournissent la réponse à un certain nombre des problèmes soulevés plus haut; quelques-unes sont la base même de tout enseignement chimique; d'autres ont été discutées dans notre premier volume (Introd., p. XXI, et p. 424 à 492); bornons-nous à les rappeler, n'ayant pas l'intention d'y revenir dans le présent ouvrage.

5. Dans les autres problèmes, on s'attache à la formation même du corps composé au moyen de ses composants; c'est-à-dire que l'on cherche à prévoir quelles réactions chimiques pourront s'exercer entre deux corps simples ou composés, mis en présence dans des conditions déterminées. Or la science ne possédait jusqu'ici que bien peu de données à cet égard : je me suis proposé de préciser davantage nos connaissances par une loi nouvelle, très simple et d'une application extrêmement générale.

Cette loi ramène la prévision des actions réciproques entre les corps simples et les corps composés à la détermination des propriétés thermiques des corps réagissants. On peut en effet prévoir, d'après la nouvelle loi, les actions réciproques des composés entre eux et à l'égard des corps simples, d'après la connaissance des quantités de chaleur dégagées dans la formation de chaque composé.

Il en est ainsi, pourvu que l'on sache *les conditions propres d'existence de chaque composé, envisagé isolément*, sous l'état même de corps solide ou gazeux, anhydre, hydraté, ou dissous, avec le degré de stabilité ou de dissociation qui lui est propre, à chaque température et au sein de chaque milieu; c'est-à-dire dans les circonstances exactes où il préexiste, ou bien doit se produire pendant la réaction elle-même.

6. Avant d'aborder l'étude de la loi nouvelle, il s'agit donc de définir d'abord dans quelles conditions un composé déterminé se forme au moyen de ses seuls

éléments; comment il se décompose sous l'influence des énergies étrangères fournies par la chaleur, l'électricité et la lumière; en un mot, quelle est la stabilité propre du corps composé dans des circonstances données: c'est-à-dire qu'il s'agit d'étudier les conditions générales qui président à la combinaison et à la décomposition chimiques. Cette étude est de la plus haute importance, et nous y consacrerons le Livre IV du présent ouvrage, réservant pour le Livre V l'exposition du nouveau principe et de ses applications.

§ 2. — *Division du quatrième livre.*

1. Voici l'indication des sujets traités dans le Livre IV. Nous examinerons d'abord la combinaison chimique d'une manière générale, ou plus exactement les relations qui existent entre le signe de la chaleur dégagée pendant la combinaison et les conditions de son accomplissement: ce sera l'objet du chapitre II.

Dans le chapitre III, nous aborderons le phénomène réciproque, c'est-à-dire la décomposition chimique, en nous attachant surtout aux réactions produites par l'énergie calorifique.

2. Les chapitres suivants sont destinés à l'étude des circonstances dans lesquelles la combinaison et la décomposition se produisent à la fois, au moyen d'un même système d'éléments, c'est-à-dire à l'étude des décompositions limitées et des équilibres chimiques : question si vaste et si importante pour la mécanique chimique, que nous avons dû lui donner de longs développements. On commencera par les systèmes homogènes, décrits dans le chapitre IV, de façon à manifester les conditions fondamentales qui déterminent les équilibres chimiques, au point de vue de la température, de la pression, des proportions relatives, de la fonction, de la vitesse, etc.

Le chapitre V est réservé aux équilibres dans les systèmes hétérogènes et à l'exposé du principe général qui les règle, le principe des surfaces de séparation.

Après les équilibres simples, nous résumons les équilibres complexes (chapitre VI), lesquels comprennent, entre autres applications intéressantes, la théorie des corps pyrogénés.

Puis nous examinons, dans le chapitre VII, les équilibres chimiques dans les dissolutions; ce qui comprend les hydrates solubles et diversement dissociés que forment les acides, les bases et les sels dissous, ainsi que les précipités.

La constitution des sels dissous forme la suite naturelle du sujet précédent. Ainsi on compare d'abord (chapitre VIII) les acides forts et les acides faibles, et les alcools en particulier. Ce sujet est poursuivi dans le chapitre IX, par la comparaison des sels que forment les bases fortes et les bases faibles, les oxydes métalliques spécialement.

On termine cette histoire des sels par le chapitre X, qui traite des sels doubles et des sels acides, dans l'état de dissolution.

3. Il ne nous reste plus qu'à exposer l'effet des énergies spéciales, autres que les énergies calorifiques, dans les réactions chimiques.

Ainsi, le chapitre XI est consacré à une étude aussi complète que possible des décompositions et autres effets chimiques produits par les énergies élec-

triques, agissant sous les formes diverses de courant voltaïque, d'arc voltaïque, d'étincelle proprement dite, d'effluve.

Enfin, les énergies lumineuses et les principaux phénomènes de décomposition chimique qu'elles provoquent, sont discutés dans le chapitre XII et dernier.

CHAPITRE II.

DE LA COMBINAISON CHIMIQUE.

§ 1. — *Questions générales.*

1. Quand deux corps simples ou composés se réunissent pour former un troisième corps unique et homogène, doué de propriétés physiques et chimiques définies, distinctes de celles des corps composants simplement mélangés, il y a combinaison chimique.

2. Une telle combinaison peut être : directe ou indirecte, immédiate ou provoquée, lente ou instantanée, accompagnée par un dégagement ou par une absorption de chaleur; elle peut s'accomplir par le seul jeu des énergies chimiques, ou bien exiger le concours des énergies étrangères, empruntées à la chaleur, à la lumière, à l'électricité. Chacune de ces circonstances doit être étudiée séparément, afin de définir les relations qui la caractérisent.

Examinons d'abord les combinaisons directes.

Toute combinaison directe donne lieu à un dégagement de chaleur. Mais la réciproque n'est pas exacte; elle ne l'est pas, à cause de la nécessité d'un certain travail préliminaire dans la plupart des réactions, travail qui exige le concours d'une énergie étrangère, et qui doit être accompli dans des circonstances souvent spéciales. Nous allons définir d'abord l'existence, la grandeur et les conditions de ce travail préliminaire.

§ 2. — *Du travail préliminaire qui détermine les réactions.*

1. Le gaz chlorhydrique et le gaz ammoniac, étant mis en présence à volumes égaux, se combinent aussitôt directement, avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque et dégagement de $+42^{Cal},5$. Ici la réaction est *directe*, *immédiate* et *instantanée;* du moins en principe, car elle n'exige d'autre durée que le temps nécessaire pour amener successivement en contact toutes les parties des deux gaz antagonistes : c'est le type normal de la combinaison chimique.

2. Mais toute réaction susceptible de dégager de la chaleur ne se produit pas pour cela d'une manière immédiate et nécessaire, dès que les corps composants sont mis en contact. Par exemple, l'hydrogène et l'oxygène, mélangés dans les rapports qui conviennent à la formation de l'eau, soit 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, peuvent s'unir directement, en dégageant $+34^{Cal},5$ (pour 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène). Cependant ces deux éléments ne se combinent pas à la température ordinaire, quelle que soit la durée du contact. On est obligé de provoquer leur union à l'aide d'un certain travail préliminaire : tel que l'échauffement en masse des deux gaz mélangés et

portés jusque vers le rouge naissant; ou bien le contact d'un point du mélange avec un corps en ignition ou une étincelle électrique; ou bien encore l'action de la mousse de platine, etc. Ce sont là des observations qui s'appliquent à une multitude de réactions chimiques. Examinons les principaux cas qui peuvent se présenter, en prenant des exemples particuliers.

3. *Influence de la chaleur.* — La grandeur du travail préliminaire qui provoque les réactions est facile à évaluer, lorsqu'il est développé par la chaleur. Supposons, en effet, la réaction de l'hydrogène sur l'oxygène déterminée à une température T, telle que 500 degrés. Le travail accompli par la chaleur sera mesuré par le produit de cette température et des chaleurs spécifiques des corps primitifs : $T \times (c + c_1)$; soit 0,0103 T pour 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène, échauffés à pression constante. Cela fait : $+ 5^{Cal},15$ de 0 à 500 degrés.

Lorsque la combinaison est provoquée sur un point par le contact d'un corps en ignition, ce travail présente la même valeur au point où la réaction commence, et à l'égard des premières particules qui la manifestent. Mais les parties voisines étant portées de proche en proche à la température voulue, par suite de la réaction de la portion déjà combinée, il en résulte que le travail préliminaire, nécessaire pour déterminer la combinaison de ces parties voisines, est exécuté par la chaleur même que dégagent les premières portions combinées. Par suite, le travail préliminaire applicable à la réaction de l'ensemble se trouve être une fraction très petite et souvent même infinitésimale de la chaleur totale que dégage la masse en combustion. Cette circonstance n'en diminue cependant ni la réalité, ni la grandeur relative; attendu qu'il existe toujours un rapport fini entre les deux nombres exprimant : l'un, la masse des premières particules qui déterminent la réaction du reste; l'autre, le travail qui produit la combinaison de ces premières particules.

4. *Influences dites de contact.* — Des remarques analogues s'appliquent à la même réaction, c'est-à-dire à la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, telle qu'elle peut être effectuée au contact du platine ou du palladium. En effet, ces corps auxiliaires condensent d'abord à leur surface une portion des gaz, spécialement de l'hydrogène, élément avec lequel le palladium et probablement aussi le platine contractent une véritable combinaison définie. De là résulte une certaine élévation de température, capable de déterminer d'abord la réunion des parties d'hydrogène et d'oxygène qui se trouvent en contact avec le métal, et par suite, de proche en proche, la réunion des particules gazeuses plus éloignées.

Dans les cas où le mélange s'enflamme, le travail préliminaire qui détermine la combinaison des dernières particules est identique avec celui du cas précédent; mais il en est autrement de ce premier travail qui détermine la combinaison au contact du platine ou du palladium, sans doute avec le concours d'un hydrure métallique formé tout d'abord. La grandeur de ce premier travail est inconnue, peut-être même voisine de zéro.

5. *Influence de la lumière.* — La lumière, on le sait, provoque un grand nombre de réactions. Cependant le travail préliminaire effectué par la lumière, dans les cas même les plus simples : tels que la combinaison du chlore avec

l'hydrogène, combinaison qui dégage $+ 22$ Calories; ce travail, dis-je, s'effectue suivant un mécanisme mal connu. Il est clair d'ailleurs que les premières particules dont la réunion est ainsi déterminée dégagent de la chaleur et provoquent ensuite l'inflammation du reste. Mais nous ignorons si la grandeur du travail effectué par la lumière sur les premières particules de chlore et d'hydrogène qui se combinent est la même que la grandeur du travail nécessaire pour déterminer la combinaison des mêmes gaz par simple échauffement.

6. *Influence de l'électricité.* — L'action propre de l'étincelle électrique, provoquant la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, ne saurait guère être distinguée de l'influence de la chaleur dégagée sur le trajet de cette étincelle. Mais il en est autrement pour certaines combinaisons, que l'échauffement seul est incapable de provoquer.

Telle est la formation du gaz ammoniac. Cette formation, de même que celles de l'eau ou du gaz chlorhydrique, a lieu avec dégagement de chaleur, soit $+ 12^{Cal},2$ pour les poids suivants : $Az + H^3 = AzH^3$. Mais elle se réalise dans des conditions bien différentes. En effet, les deux éléments de l'ammoniaque ne peuvent être combinés directement, ni à froid, ni par simple échauffement. Au contraire, leur réaction est provoquée sous l'influence de l'étincelle, ou mieux encore de l'effluve électrique. Elle a lieu alors en vertu d'un travail tout particulier; et elle s'effectue dans des conditions d'équilibre telles, que le poids du composé formé ne surpasse jamais quelques centièmes des masses réagissantes (1).

Ce mode de formation de l'ammoniaque est d'autant plus remarquable, que l'effluve électrique ne détermine pas toujours les combinaisons développables par simple échauffement, par exemple l'union de l'oxygène et de l'hydrogène (2); à moins de faire intervenir des tensions excessives. On voit par là combien est spécial le caractère des travaux préliminaires.

La formation de l'acide iodique, au moyen de ses éléments, fournit à cet égard des preuves non moins décisives. En effet, l'iode et l'oxygène gazeux ne se combinent directement à aucune température; bien que la réaction des éléments, pris sous leurs poids équivalents : $I + O^5 = IO^5$, dégage $+ 22^{Cal},8$. Cependant il suffit de modifier l'oxygène au moyen de l'effluve électrique et de le changer en ozone, pour que ce gaz transformé attaque immédiatement l'iode et forme directement les acides iodeux, iodique et periodique. De même l'oxygène gazeux est sans action directe sur le chlorure de potassium, tant qu'on procède par simple échauffement; tandis que l'oxygène, changé d'abord en ozone par l'électricité, forme avec l'ozone du chlorate de potasse (3). Le changement isomérique d'un élément, provoqué par l'électricité, peut donc le rendre apte à former certaines combinaisons qu'il ne produirait pas directement.

7. *Influences complexes.* — La combinaison du gaz des marais, par la réunion du carbone et de l'hydrogène, dégagerait $+ 22^{Cal},0$, pour les proportions suivantes : $C^2 + H^4 = C^2H^4$; cependant cette combinaison n'a pas lieu par réaction directe, même avec le concours de l'échauffement. Mais il est facile de

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. X, p. 69.
(2) Même recueil, t. XVI, p. 142.
(3) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XII, p. 312

la réaliser, au moyen du carbone libre et de l'hydrogène libre, à la condition de faire concourir successivement l'électricité et la chaleur : à cet effet, on unit d'abord le carbone et l'hydrogène dans l'arc voltaïque, ce qui forme un protohydrure de carbone, C^2H (acétylène); ce protohydrure est susceptible de réagir ensuite directement, à la température rouge, sur l'hydrogène libre, $C^2H + H^3$, pour engendrer successivement les autres hydrures de carbone, et spécialement le quadrihydrure de carbone ou gaz de marais, C^2H^4 (1).

8. Dans cette circonstance, on pourrait expliquer l'anomalie de la façon suivante : un certain travail préliminaire de la chaleur serait nécessaire pour déterminer la réunion des éléments, carbone et hydrogène, à l'état de gaz des marais; mais ce travail est assez considérable pour porter les deux éléments à une température supérieure à celle qui décomposerait la combinaison déjà formée. En fait, l'expérience montre que le gaz des marais, chauffé au rouge vif, se décompose d'abord en hydrogène et acétylène, résoluble lui-même dans ses éléments par un échauffement plus prolongé. L'impossibilité de former par synthèse directe l'acide iodique s'explique de la même manière.

On peut invoquer la même explication pour rendre compte de l'impuissance de l'échauffement à provoquer un grand nombre de réactions, qui se développent cependant directement sous l'influence de mécanismes spéciaux. Ainsi l'alcool peut être oxydé à froid par l'oxygène libre, sous l'influence de la mousse de platine, avec formation d'acide acétique; tandis que l'alcool ne se combine avec l'oxygène isolé qu'à une température tellement élevée, qu'elle est incompatible avec l'existence de l'acide acétique et laisse subsister seulement l'eau et l'acide carbonique, corps observés, en effet, dans la combustion directe de l'alcool.

De même le chlore et le gaz des marais, C^2H^4, peuvent être combinés à froid sous l'influence de la lumière, de façon à produire l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl; tandis que la réaction des mêmes composants, provoquée par simple échauffement, exige une température telle qu'elle développe seulement du charbon et de l'acide chlorhydrique.

Dans les cas de ce genre, un refroidissement brusque peut manifester parfois des composés formés pendant un moment, mais qui se décomposent presque aussitôt, à la température même où ils ont apparu : on reviendra sur ce mode de formation.

9. *Stabilité.* — C'est ici le lieu de faire une observation essentielle au sujet de la stabilité des composés chimiques. Le mot *stabilité* ne présente pas en chimie une signification absolue : la stabilité est relative aux conditions dans lesquelles on place le composé sur lequel on raisonne. Cependant la signification qu'on attache le plus souvent à cette expression concerne la résistance des corps à l'action d'une température progressivement croissante.

Il est certain que si l'on compare les composés parallèles, formés par une même famille d'éléments analogues, ces composés seront d'autant plus stables que la chaleur dégagée dans leur formation a été plus considérable. C'est ce que montre la comparaison des trois hydracides : chlorhydrique, bromhydrique,

(1) *La Synthèse chimique*, p. 219.

iodhydrique. Mais il ne faudrait pas généraliser cette relation. En effet, si l'on compare les composés formés par des éléments qui ne sont pas analogues, on reconnaît qu'il n'existe aucune relation nécessaire entre la quantité et même le signe de la chaleur dégagée ou absorbée dans une réaction, et le travail nécessaire pour déterminer celle-ci. Il suffit, pour le prouver, de rappeler que la formation d'un même volume de gaz chlorhydrique, HCl, de gaz ammoniac, AzH^3, de gaz des marais, C^2H^4, au moyen de leurs éléments, dégage à peu près la même quantité de chaleur. Or, le gaz chlorhydrique résiste à des températures qui détruisent complètement les deux autres; parmi ceux-ci, le gaz des marais résiste bien plus que le gaz ammoniac. Le travail préalable de la chaleur, nécessaire pour provoquer la décomposition de ces trois gaz, répond donc à des échauffements extrêmement différents.

Ainsi, je le répète, la stabilité absolue d'un composé, et spécialement sa résistance à une température plus ou moins élevée, ne présentent aucune relation nécessaire, soit avec le signe, soit avec la grandeur des quantités de chaleur mises en jeu, lors de sa formation. Nous venons de le montrer, en comparant des gaz formés avec des dégagements de chaleur très voisins : la même démonstration résulte de la comparaison des gaz formés avec des dégagements de chaleur très inégaux.

C'est ce que prouve, par exemple, la grande stabilité de cette combinaison fondamentale d'hydrogène et de carbone qui constitue le protohydrure de carbone ou acétylène, $(C^2H)^2$, corps formé avec absorption de chaleur (-32×2 Calories); comparée avec la stabilité moindre du gaz des marais, C^2H^4, corps formé par les mêmes éléments, mais avec dégagement de chaleur (+ 22 Calories). De même le cyanogène, $(C^2Az)^2$, corps formé avec absorption de chaleur ($-37,3 \times 2$ Calories), est au moins aussi stable que le corps ammoniac, AzH^3, corps formé au contraire avec dégagement de chaleur (+12,2).

10. En résumé, le travail développé par l'acte de l'échauffement sur un certain système de corps n'est pas toujours suffisant pour déterminer la combinaison ou la réaction chimique, même lorsque cette combinaison ou cette réaction peut avoir lieu directement sous d'autres influences. Le travail développé par l'échauffement n'est donc pas toujours et nécessairement équivalent aux travaux qu'il faut accomplir pour provoquer une combinaison ou une réaction déterminée.

Ces remarques trouvent de nombreuses applications en chimie. Elles peuvent être invoquées, par exemple, toutes les fois qu'un corps ne déplace pas directement un second corps de sa combinaison avec un troisième; bien que le premier, en s'unissant au troisième, produise plus de chaleur que le second. En effet, un tel déplacement peut exiger un certain travail préalable pour être déterminé, lequel travail est indépendant de la quantité de chaleur dégagée dans la réaction consécutive.

11. Nous venons d'énumérer les principaux phénomènes qui se rattachent au travail préliminaire; disons maintenant quelques mots de leur interprétation. Il est facile de se rendre compte de ces phénomènes, au moins d'une manière générale. En effet, j'ai établi que tout système chimique tend vers l'arrangement capable de dégager le plus de chaleur. Or il existe parfois dans les systèmes des

liens qui doivent être rompus, ou des obstacles extérieurs qu'il est nécessaire d'écarter à l'aide de travaux particuliers, si l'on veut réaliser un tel arrangement. Ces travaux, d'ailleurs, sont subordonnés au procédé employé pour les accomplir : par conséquent, ils ne représentent pas une quantité constante et caractéristique, au même titre que le fait, au contraire, la chaleur dégagée par la combinaison elle-même.

§ 3. — *Vitesse des réactions.*

1. La nécessité d'un travail préliminaire explique le rôle du temps dans les phénomènes chimiques. En effet, s'il est certaines réactions qui s'accomplissent dès qu'elles sont provoquées, comme la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, celle de l'ammoniaque avec l'acide chlorhydrique, l'explosion de l'acide hypochloreux, etc.; cependant, dans la plupart des cas, les réactions ne sont pas instantanées. Le temps est donc nécessaire pour l'accomplissement des réactions chimiques, de même que pour tous les autres phénomènes mécaniques. Il est facile de se rendre compte de cette nécessité, si l'on réfléchit à la destruction des liaisons primitives, à la production des liaisons nouvelles, et aux changements de force vive et autres travaux qui s'accomplissent dans toute transformation chimique.

2. Ce rôle du temps a été pendant longtemps négligé en chimie, principalement dans les systèmes homogènes. On peut même dire que jusqu'à mes travaux sur la synthèse des corps gras neutres (1854) et sur la généralisation de la méthode des vases scellés à la lampe, l'importance théorique du temps en mécanique chimique était à peu près méconnue. Nous avons exécuté, M. Péan de Saint-Gilles et moi, les premières études systématiques sur ce point en 1862, dans nos recherches sur la formation des éthers (1). J'ai même essayé dès lors de représenter les observations par un calcul théorique (2). Je suis revenu sur ce sujet en 1865 (3), et depuis il a fixé l'attention d'un grand nombre de savants.

On va signaler ici quelques-unes des conditions générales de ce problème, sur lequel on reviendra d'ailleurs avec plus de développement dans le cours des chapitres suivants. Mettons d'abord en évidence les cas où la vitesse de la réaction est liée au défaut d'homogénéité du système des corps réagissants. Ce sont ceux que l'on cite d'ordinaire, parce qu'ils sont les plus faciles à concevoir, quoique les moins caractéristiques au point de vue de la théorie.

3. *Homogénéité.* — En effet, l'influence du temps est manifeste dans les systèmes non homogènes; c'est-à-dire dans les systèmes qui renferment des corps solides ou liquides, dont la dissolution ou l'évaporation sont nécessaires pour l'accomplissement des réactions. Il est clair que celles-ci se produisent seulement à la surface du corps solide ou du corps liquide. La vitesse de la transformation est alors proportionnelle à l'étendue de la surface libre, laquelle

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1862, t. LXVI, p. 5.
(2) Même recueil, p. 110.
(3) *Revue des cours publics* pour 1865 (juin). — *Annales de chimie et de physique*, 1re série, t. XVIII, p. 142.

dépend de l'état de division du corps solide, ou de la forme du vase qui renferme le liquide. En outre, l'action cesse d'avoir lieu, si les contacts viennent à être rendus impossibles par le fait des nouveaux arrangements.

C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on attaque un fragment de marbre ou un morceau de zinc par un acide. En effet, l'acide se sature au contact, et il faut que la couche ainsi neutralisée soit écartée par l'agitation, ou bien par les courants liquides, pour que l'action chimique, illimitée de sa nature dans un cas de ce genre (1), puisse recommencer.

Telle est encore la formation d'un composé insoluble à la surface du corps attaqué; comme il arrive dans la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le carbonate de baryte, ou dans l'oxydation du fer par l'acide azotique (fer passif).

Telle est aussi la formation d'une couche superficielle d'un gaz, adhérent par capillarité à la surface d'un corps solide; comme il arrive dans la polarisation des électrodes, etc.

Telle serait également la solidification des corps réagissants, qui résulterait d'un abaissement indéfini dans la température.

Dans ces divers cas, le travail initial qui détermine les réactions ne doit pas être confondu avec le travail nécessaire pour les continuer. Le premier travail s'exerce dès qu'il y a contact; mais, le contact cessant par l'effet de circonstances étrangères à l'affinité, il faut exécuter un nouveau travail, d'ordre purement physique (agitation, frottement, dissolution, liquéfaction ou vaporisation, provoquée par une élévation de température ou par une diminution de pression, etc.), pour rétablir le contact et reproduire les conditions de l'action primitive.

4. La nécessité de reproduire les conditions primitives justifie également le rôle du temps, lorsqu'on décompose par échauffement un corps qui se détruit seulement au-dessus d'une température déterminée, et dont la destruction absorbe de la chaleur. En effet, dans ces conditions, la masse tend à se refroidir, et elle doit s'échauffer de nouveau aux dépens de la source calorifique, pour que l'action chimique puisse recommencer.

De même aussi, lorsqu'on décompose un corps au moyen d'un courant électrique, dont l'intensité finie ne peut détruire qu'une quantité de matière déterminée dans un temps donné.

5. D'après ces observations, celui qui étudie la vitesse des réactions, aussi bien que leur limite, doit toujours opérer sur des systèmes homogènes; systèmes dans lesquels les contacts, et par conséquent les réactions, demeurent incessamment possibles, depuis le commencement jusqu'à la fin des expériences. En raison de cette circonstance, c'est spécialement sur les systèmes gazeux qu'il convient de rechercher les lois générales des phénomènes; attendu que les mouvements intérieurs des gaz rétablissent l'homogénéité dans un espace de temps très court; tandis que l'homogénéité des liquides une fois troublée, ne se rétablit que très lentement et par diffusion : il faut agiter les liquides incessamment pour atteindre aussitôt le résultat.

Enfin, pour déterminer avec précision la vitesse des réactions, il est nécessaire

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVIII, p. 97.

de soumettre les systèmes mis en expérience à l'action d'une température fixe. Il est, en outre, utile d'opérer dans des vases scellés, de façon à maintenir en contact prolongé et parfait tous les produits des réactions.

6. Toutes ces conditions étant remplies, on observe que les actions chimiques ne sont pas toujours instantanées, même dans les mélanges parfaitement homogènes, et qui demeurent tels pendant toute la durée de la transformation. Par exemple, l'acide acétique et l'alcool, corps liquides qui se mélangent en toutes proportions, ne se combinent que peu à peu, de façon à former de l'éther acétique; il en est ainsi, quoique la combinaison ait lieu, en apparence, dans toutes les parties de la liqueur simultanément. D'après l'expérience, il faut plusieurs années à la température ordinaire pour que la réaction atteigne sa limite (1).

La lenteur des réactions éthérées ne tient pas d'ailleurs à la durée de la diffusion, nécessaire pour rétablir l'homogénéité du liquide ; cette dernière étant troublée çà et là par la combinaison locale d'une portion des deux composants. En effet, le système peut être : soit maintenu immobile dans un tube scellé à la lampe, soit soumis à une agitation continuelle par l'ébullition ; sans que la vitesse de la combinaison soit sensiblement modifiée, à une température donnée. J'ai trouvé, par exemple, à 81 degrés, après vingt et une heures de contact entre l'alcool et l'acide acétique, sur 100 parties d'acide :

Dans un tube scellé et immobile, 38,0 d'alcool éthérifiés ;

Dans un ballon renfermant le liquide en ébullition, 38,9 (2).

7. Alors même qu'on amène tous les corps réagissants à l'état gazeux : par exemple, en opérant vers 200 degrés dans un espace tel que 1 gramme de matière (acide acétique et alcool) occupe 1560 centimètres cubes, la réaction demeure extrêmement lente. Elle n'était pas encore terminée au bout de quatre cent soixante heures, dans mes expériences (3).

8. Ainsi les corps gazeux ne réagissent pas toujours instantanément. Il en est ainsi : soit qu'ils dégagent de la chaleur en se combinant ; soit qu'ils dégagent de la chaleur en se décomposant. Citons comme exemple de cette dernière action, l'acide formique gazeux décomposé en acide carbonique et hydrogène, substances également gazeuses :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2.$$

L'expérience directe prouve que cette décomposition dégage de la chaleur : environ + 5 Calories. Cependant la décomposition produite dans l'espace de quelques secondes est insensible vers 110 degrés, lente vers 170 degrés, rapide à 260 degrés, et elle ne devient pas instantanée, même à 300 degrés.

9. La plupart des réactions opérées dans des systèmes homogènes dès le début, et qui demeurent tels pendant tout le cours des réactions, sont donc affectées d'un coefficient caractéristique, relatif à la durée de l'action élémentaire.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, 1862, t. LXVI, p. 53; et 5e série, 1878, t. XIV, p. 437.

(2) Même recueil, 4e série, 1869, t. XVIII, p. 150.

(3) Même recueil, 3e série, 1863, t. LXVIII, p. 241 ; 1862, t. LXVI, p. 57.

Ce coefficient joue un rôle très important dans l'étude des actions mécaniques et des effets brisants développés par les matières explosives (1).

§ 4. — *Combinaisons endothermiques et exothermiques.*

1. Jusqu'ici nous nous sommes occupé exclusivement des *combinaisons directes*, c'est-à-dire susceptibles d'être réalisées par l'action réciproque des éléments et autres composants libres ; soit immédiatement, soit lentement ; soit par la simple réaction des composés mis en présence, soit avec le concours d'énergies auxiliaires, empruntées à l'échauffement, à la lumière, à l'électricité, aux agents dits de contact, etc. Maintenant nous allons traiter des *combinaisons indirectes*, c'est-à-dire des combinaisons qui ne peuvent être produites par l'action réciproque des composants libres. En effet, il existe deux ordres de combinaisons, déjà signalées plus haut, et sur lesquelles il convient de revenir avec plus de détail, savoir :

1° Les combinaisons dont la formation peut avoir lieu directement, sans le concours d'une énergie étrangère, et au moyen des corps composants, pris à l'état de liberté. La formation de cet ordre de composés a lieu avec dégagement de chaleur. Ce sont les *combinaisons exothermiques*. Leur formation s'effectue en vertu d'un travail positif des affinités ; c'est-à-dire qu'il y a *perte d'énergie, en passant des corps composants au corps composé.*

Réciproquement, la décomposition de ces combinaisons exige une dépense de travail, une absorption de chaleur ; pour reproduire les corps primitifs, il faut restituer au système l'énergie perdue : leur *décomposition* est donc *endothermique*.

Telles sont : les combinaisons de l'oxygène avec l'hydrogène, le phosphore, le carbone, les métaux ; celles du chlore avec l'hydrogène et les métaux ; celles des acides avec les bases, etc.

C'est cet ordre de composés que l'on a coutume d'envisager, lorsqu'on raisonne en général sur la combinaison chimique.

2° Les *combinaisons endothermiques*, dont la décomposition directe donne lieu à un dégagement de chaleur : c'est-à-dire qu'il y a *perte d'énergie en passant du corps composé à ses composants.*

Réciproquement, la formation directe de ces combinaisons exige une certaine dépense de travail, c'est-à-dire qu'elle répond à une absorption de chaleur.

Il ne faudrait pas croire que la chaleur ainsi mise en jeu ait été absorbée par le simple fait du rapprochement des particules élémentaires : son absorption répond à de certains travaux, effectués pour disposer ces particules suivant un arrangement spécial. On peut prendre une idée de tels composés, en les comparant à un ressort tendu ; pour bander le ressort, il faut exécuter un travail équivalant à une certaine quantité de force vive, que la détente du ressort fera disparaître. Un corps composé de cet ordre renferme plus d'énergie que le simple mélange de ses composants.

(1) Voyez mon ouvrage *Sur la force de la poudre*, p. 157. Chez M. Gauthier-Villars, 1872.

C'est là un caractère commun au cyanogène, à l'acétylène, au bioxyde d'azote, tous corps qui jouent le rôle de véritables radicaux composés. Or le caractère que je viens de signaler tend à rendre compte de cette propriété de radical composé effectif, manifestant dans ses combinaisons ultérieures une énergie plus grande que celle de ses éléments libres. En effet, l'énergie de ceux-ci se trouve exaltée par l'effet de cette absorption de chaleur ; au lieu d'être affaiblie, comme il arrive dans les combinaisons qui dégagent de la chaleur ; et cet accroissement d'énergie rend le système comparable aux éléments les plus actifs.

Cet ordre de composés, plus rare en chimie que le précédent, se présente toutefois assez souvent et son étude offre un grand intérêt. Tels sont, par exemple, en chimie minérale, le bioxyde et les autres oxydes d'azote, l'hydrogène arsénié, le chlorure d'azote, les composés oxygénés du chlore, l'acide permanganique, etc.

Tels sont encore en chimie organique :

L'acétylène, $(C^2H)^2$, formé depuis les éléments avec une absorption de 64 Calories ;

L'éthylène, $(C^2H^2)^2$, formé depuis les éléments avec une absorption de 15 Calories ;

Le sulfure de carbone gazeux, CS^2, formé avec absorption de $10^{Cal},5$;

Le cyanogène, $(C^2Az)^2$, formé avec absorption de $74^{Cal},6$;

L'acide cyanhydrique, C^2HAz, formé aussi depuis les éléments avec une absorption de $29^{Cal},5$ dans l'état gazeux ;

L'acide formique, $C^2H^2O^4$, formé depuis l'eau et l'oxyde de carbone avec une absorption de $1^{Cal},4$, etc.

Les mêmes propriétés appartiennent aussi à un grand nombre de composés, formés par l'union de deux composants plus simples avec élimination des éléments de l'eau.

Ainsi :

Les éthers composés, dérivés des acides organiques, sont formés avec absorption de chaleur : soit pour l'éther acétique — $2^{Cal},0$, depuis l'acide et l'alcool générateurs (t. Ier, page 408).

De même les amides, en tant que dérivés des sels ammoniacaux (tome Ier, page 411), etc.

2. On voit par là toute la généralité des combinaisons formées avec absorption de chaleur dans la chimie organique. Il n'est pas douteux que leur formation et leur décomposition ne jouent un grand rôle dans les métamorphoses de la matière, qui s'accomplissent au sein des êtres vivants ; leur décomposition en particulier peut s'effectuer sous l'influence de simples agents déterminants, sans le concours d'une énergie étrangère. Elle rend possibles, au sein des êtres vivants, des dégagements de chaleur en apparence spontanés, comme ceux que l'on observe dans les fermentations (t. Ier, page 99).

3. Or les deux ordres de combinaisons que je viens de signaler se forment au moyen de leurs composants, avec des phénomènes bien différents et dans des conditions qui d'ordinaire ne diffèrent pas moins.

§ 5. — *Conditions de formation des combinaisons exothermiques.*

1. Les *combinaisons formées avec dégagement de chaleur* sont en général les seules qui puissent prendre naissance sans l'intervention d'un travail accompli par quelque agent extérieur; c'est-à-dire sans le concours de quelque énergie étrangère à celle de leurs composants.

2. Tantôt elles se forment directement et dès la température ordinaire; comme le montre la réaction du chlore sur les métaux, ou celle de l'acide chlorhydrique sur le gaz ammoniac, etc.

3. Tantôt ces combinaisons ne se produisent pas d'elles-mêmes dans les circonstances ordinaires : souvent un agent auxiliaire, chaleur, lumière, électricité, etc., est nécessaire pour effectuer le travail préliminaire qui provoque la combinaison. Mais la combinaison, une fois provoquée, se poursuit et s'accomplit d'elle-même.

Par exemple, l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent pas directement à la température ordinaire : leur réaction se développe seulement au rouge sombre, c'est-à-dire sous l'influence d'une certaine élévation de température, ou bien sous l'influence de l'étincelle électrique. Mais, une fois commencée sur un point, cette réaction continue d'elle-même et s'accomplit jusqu'au bout : ce qui s'explique, comme on l'a dit plus haut, parce que la réaction dégage une quantité de chaleur suffisante pour élever les portions voisines jusqu'à la température à laquelle elles se combinent à leur tour immédiatement.

Les mêmes remarques s'appliquent à la combinaison du chlore et de l'hydrogène, laquelle commence seulement sous l'influence de la lumière, de l'étincelle ou de l'échauffement, mais se poursuit ensuite jusqu'à son accomplissement total.

Enfin, il en est de même, dans la plupart des cas, des réactions provoquées au contact de certains corps, telles que la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène, sous l'influence de la mousse de platine : l'action chimique, commencée sur un point, dégage assez de chaleur pour porter les parties voisines jusqu'à la température où la réaction se produit d'elle-même. Dans ce cas, la réaction commencée par le contact du platine continue et s'accomplit ensuite sans son concours (voy. p. 8).

Dans tous les cas de cette espèce, le travail effectué par l'agent auxiliaire qui provoque la combinaison équivaut seulement à une fraction minime de la quantité totale de chaleur que celle-ci dégage en s'accomplissant. C'est ainsi que la main d'un enfant est parfois nécessaire pour faire écrouler un rocher : elle est la condition déterminante des effets mécaniques que cette chute pourra engendrer, mais elle n'en est pas la cause efficiente.

4. Cependant il existe certaines combinaisons produites avec dégagement de chaleur qui ne continuent pas d'elles-mêmes, comme le fait la réaction de l'oxygène sur l'hydrogène, et bien qu'elles puissent être également provoquées par l'étincelle ou par l'effluve électrique.

Telle est la formation de l'ammoniaque gazeuse par l'union de l'azote et de l'hydrogène (effluve ou étincelle) :

$$Az + H^3 = AzH^3,$$

formation qui dégage $+ 12^{Cal},2$;

Celle de l'acide iodique par des éléments (effluve) :

$$I + O^5 = IO^5,$$

formation qui dégage $+ 12^{Cal},2$;

Ou mieux encore, la formation du chlorhydrate d'ammoniaque, par la réaction prolongée de l'étincelle sur un mélange d'azote, d'hydrogène et d'acide chlorhydrique, formation qui dégage $+ 76^{Cal},7$.

Il en est de même, dans certains cas où une réaction, telle qu'une oxydation provoquée par un agent de contact, le platine par exemple, ne continue pas d'elle-même. Cependant le platine, privé par l'action chimique de l'oxygène qu'il avait condensé à sa surface, et les produits de la réaction étant écartés ensuite par volatilité, diffusion, etc., c'est-à-dire par le travail de forces étrangères à l'affinité; le platine, dis-je, se retrouve apte à condenser une nouvelle proportion d'oxygène, et à renouveler le travail moléculaire qu'il avait développé d'abord, lequel avait suffi pour déterminer la première réaction. L'action chimique se reproduit par là, en vertu des mêmes conditions qui l'ont provoquée d'abord, et elle continue indéfiniment; pourvu que l'oxygène puisse affluer à la surface du platine avec une liberté convenable. Voilà comment le platine détermine la combinaison des alcools avec l'oxygène : le même mécanisme s'applique à une multitude de réactions dites de contact.

5. Pourquoi toutes ces combinaisons, une fois provoquées, ne continuent-elles point entre les éléments eux-mêmes, et à la façon de la formation de l'eau ou de l'acide chlorhydrique? On a expliqué plus haut cette différence de deux manières :

Ou bien l'union directe de l'azote et de l'hydrogène ne commence à s'effectuer qu'à une température supérieure à la température à laquelle la chaleur dégagée par leur combinaison peut élever le mélange gazeux;

Ou bien l'acte simple de l'échauffement n'est pas de nature à effectuer le travail particulier qui serait nécessaire pour associer les molécules de l'azote à celles de l'hydrogène, celles de l'iode à celles de l'oxygène. Ce qui peut se concevoir de diverses façons, en particulier si l'on admet dans le dernier cas que l'oxygène éprouve une modification spéciale, c'est-à-dire se change en ozone sous l'influence de l'étincelle ou de l'effluve électrique. Nous avons déjà développé cette idée, laquelle paraît applicable à l'oxygène, mais non à l'azote, non plus qu'à l'hydrogène, d'après les expériences que j'ai faites pour la vérifier.

6. Enfin, diverses combinaisons formées avec dégagement de chaleur n'ont lieu directement et d'un seul coup dans aucune circonstance connue : telle est la formation du quadrihydrure de carbone ou gaz des marais, par l'union du carbone et de l'hydrogène. Cependant cette réaction dégage $+ 22$ Calories. Si l'on veut la réaliser avec les éléments, on ne réussit pas directement; mais il

faut, comme nous l'avons dit plus haut (page 10), produire d'abord avec les éléments libres un protohydrure de carbone, l'acétylène $(C^2H)^2$, sous l'influence de l'arc voltaïque : protohydrure qui se combine ensuite au rouge avec l'hydrogène, cette fois directement et de façon à engendrer le gaz des marais et les autres hydrures de carbone.

Telle est aussi la formation de l'alcool gazeux par l'union du gaz oléifiant et de l'eau gazeuse, formation qui dégage $+ 16^{Cal},9$. Cependant elle n'a point lieu directement.

7. C'est là un cas d'autant plus important qu'il comprend la formation de presque tous les composés organiques, à partir de leurs éléments. En effet, cette formation, calculée à partir des éléments, dégage souvent beaucoup de chaleur. Par exemple, la formation de l'alcool liquide,

$$C^4 \text{ diamant} + H^6 + O^2 = C^4H^6O^2,$$

dégage + 74 Calories. La formation de l'acide acétique liquide,

$$C^4 + H^4 + O^4 = C^4H^4O^4,$$

dégage + 126 Calories ; celle de l'acide oxalique solide,

$$C^4 + H^2 + O^8 = C^4H^2O^8,$$

dégage + 197 Calories. Etc., etc.

De même l'association des trois éléments de l'acide azotique hydraté,

$$Az + + O^6 + H = AzO^6H \text{ (gazeux)},$$

dégage + 34,4.

Quelle que soit la quantité de chaleur dégagée dans leur formation, aucun de ces corps ne peut être produit, soit directement, soit par une simple élévation de température. Tous ces composés exigent pour se former, je le répète, le concours de mécanismes spéciaux, plus compliqués que les simples actes de l'échauffement, de l'illumination ou de l'électrisation.

8. Néanmoins, quel que soit leur mode de formation, les combinaisons formées avec dégagement de chaleur doivent être conçues en principe comme produites par la seule énergie de leurs éléments, sans le concours d'un travail étranger. Ce dernier, quand il intervient, ne joue d'autre rôle que de mettre en jeu les mécanismes particuliers qui déterminent la réaction.

§ 6. — *Conditions de formation des combinaisons endothermiques.*

1. Les *combinaisons formées avec absorption de chaleur* exigent toujours pour se produire le concours de quelque énergie étrangère à celle de leurs composants. Aussi ne se forment-elles guère directement. Dans les cas exceptionnels où elles prennent naissance directement, ces combinaisons réclament le concours de l'une des circonstances suivantes : un agent auxiliaire, tel que la lumière et l'électricité ; ou bien encore et le plus souvent le développement simultané d'une autre combinaison. En un mot, je le répète, il faut toujours faire

intervenir une cause étrangère, qui soit capable d'effectuer le travail nécessaire pour la formation de cet ordre de combinaisons.

2. Les agents auxiliaires des combinaisons endothermiques peuvent être les mêmes que ceux des combinaisons exothermiques ; toutefois avec cette différence qu'ils ne se bornent pas à déterminer la réaction, mais que leur travail propre fournit l'énergie nécessaire pour constituer la combinaison.

3. Ainsi, l'électricité, ou plus exactement l'*acte de l'électrisation*, manifesté sous la quadruple forme de courant voltaïque, d'arc voltaïque, d'étincelle ou d'effluve, est capable de développer les combinaisons endothermiques. C'est ce que montrent, par exemple : la fixation de l'azote libre sur les composés organiques sous l'influence de l'effluve, même à des tensions comparables à celle de l'électricité atmosphérique (1);

La synthèse de l'acétylène par l'arc voltaïque (2);

La synthèse de l'acide cyanhydrique avec l'azote libre (3), sous l'influence de l'étincelle électrique ;

La synthèse de l'acide persulfurique, pendant l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, etc. (4).

4. La chaleur, ou plus exactement l'*acte de l'échauffement*, peut aussi provoquer de semblables combinaisons, dans le moment même où elle détermine certaines décompositions, et surtout pendant la période de dissociation.

Tel est le cas du sulfure de carbone (5), composé dont la formation dans l'état gazeux absorbe — 10,5

Tel est aussi le cas du gaz iodhydrique, dont la synthèse absorberait — 0,8, à partir des éléments gazeux, si les données actuelles sont exactes.

Un échauffement rapide, suivi d'*un refroidissement brusque*, est souvent nécessaire pour assurer la formation et la permanence des produits; c'est ce que montre le développement des carbures pyrogénés, pendant la distillation sèche des formiates et des acétates, carbures complexes qui disparaissent dès que l'on prolonge la durée de l'échauffement.

On peut encore obtenir ainsi l'oxyde d'argent, l'acide sélénhydrique, le sous-chlorure de silicium (6). Cependant ces derniers corps paraissent tous formés avec dégagement de chaleur, dans les conditions mêmes de l'opération. Il est douteux que le fait même du refroidissement brusque suffise pour déterminer la production des combimaisons endothermiques ; le rôle de cette condition paraissant être surtout de permettre de constater la formation des composés formés à une haute température et sous l'influence des énergies développées dans des circonstances spéciales.

5. Quand une combinaison endothermique est ainsi provoquée par l'interven-

(1) Voyez mes mémoires, *Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1877, t. X, p. 51-55; t. XII, p. 456.

(2) Même recueil, 3e série, 1862, t. LXVII, p. 67.

(3) Même recueil, 4e série, 1869, t. XVIII, p. 162.

(4) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, 1878, t. XIV, p. 354.

(5) Au moyen du soufre gazeux et du carbone amorphe.

(6) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, 1877, t. LXXXIV, p. 946. — Voyez mes *Observations sur le rôle du refroidissement brusque* (*Ann. de chimie et de phys.*, 5e série, t. VI, p. 440).

tion d'un agent particulier, distinct des affinités proprement dites, il est une circonstance fondamentale, que l'on observe dans tous les cas connus, à savoir : qu'il intervient alors deux actions contraires, se faisant mutuellement équilibre ; autrement dit, de telles synthèses électriques, pyrogénées, photogéniques, offrent un même caractère général : elles expriment la résultante de deux énergies opposées l'une à l'autre. Ce sont :

L'énergie chimique, qui tend à réaliser entre les corps abandonnés à eux-mêmes les réactions (combinaisons, condensations, ou parfois décompositions) capables de dégager la plus grande quantité possible de chaleur ;

Et, par opposition, l'énergie calorifique, lumineuse ou électrique, qui tend à provoquer et à effectuer les réactions contraires ; celles-ci étant accomplies d'ordinaire avec absorption de chaleur (décomposition de l'acide carbonique, formation de l'acétylène, formation de l'acide persulfurique, etc.).

6. Observons encore que, si l'énergie auxiliaire, favorable à la production des combinaisons endothermiques, vient à cesser de s'exercer, les conditions d'équilibre qui avaient déterminé et entretenu la formation de ces combinaisons cessent par là même d'être réalisées, et il arrive souvent que les nouveaux composés se détruisent peu à peu et d'une manière illimitée. — L'étude des conditions qui déterminent les combinaisons se poursuit pages 27 à 33 du tome II de l'ouvrage.

CHAPITRE III.

DE LA DÉCOMPOSITION CHIMIQUE.

§ 1. — *Des énergies étrangères.*

1. Dans l'acte de la décomposition chimique, un corps unique se résout en plusieurs autres corps distincts, simples ou composés, doués de propriétés différentes de celles du corps primitif. Cet acte est inverse de celui de la combinaison.

2. Quand la combinaison a été accomplie avec dégagement de chaleur et d'une façon totale, la décomposition du corps composé, envisagé isolément, ne saurait s'effectuer sans une absorption de chaleur précisément égale (t. Ier, p. 14). Elle exige donc l'accomplissement d'un certain travail, dû à des énergies étrangères, telles que :

L'*énergie calorifique*, mise en jeu dans l'acte de l'échauffement ;

L'*énergie électrique*, développée sous forme d'électrolyse, d'arc voltaïque, d'étincelle, ou d'effluve ;

L'*énergie lumineuse*, développée dans l'acte de l'illumination ;

Enfin l'*énergie de désagrégation*, développée dans la dissolution, laquelle semble se rattacher, par voie détournée, à l'énergie calorifique.

Ces énergies fournissent d'ordinaire, dans leur mise en exercice, une quantité de travail supérieure à celle que mesurerait la chaleur absorbée par la décomposition elle-même, envisagée séparément. Il en est ainsi, parce que les énergies mises en jeu doivent accomplir en surplus le travail préliminaire, nécessaire pour amener le corps composé à l'état où ces éléments commencent à se séparer les uns des autres (voy. p. 6).

3. Quand la combinaison, au contraire, a été effectuée avec absorption de chaleur, il semble que la décomposition n'exige pas en principe l'intervention d'un travail spécial. Cependant celui-ci demeure nécessaire, toutes les fois que la combinaison ne se détruit point d'elle-même à la température ordinaire : c'est alors un travail préliminaire, souvent fort petit, mais qui a pour objet d'amener le composé à un état tel, que sa décomposition puisse ensuite s'effectuer d'elle-même, sans nouvelle mise en œuvre des énergies étrangères.

4. Entrons dans des détails plus circonstanciés sur chacune de ces énergies et sur son rôle propre, dans l'un et l'autre des deux groupes généraux de réactions qui viennent d'être signalés ; c'est-à-dire dans les réactions endothermiques, où tout le travail est effectué par les énergies étrangères, et dans les réactions exothermiques, où ces énergies jouent simplement le rôle d'agents déterminants. — Ce sujet est traité dans les pages 34 à 68 du tome II de l'ouvrage.

CHAPITRE IV.

DÉCOMPOSITIONS LIMITÉES ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — SYSTÈMES HOMOGÈNES.

§ 1. — *Des équilibres chimiques en général.*

1. Il existe une multitude de décompositions limitées par l'existence d'une réaction inverse, celle-ci étant déterminée en vertu d'un changement dans la température, dans la pression, ou bien encore dans les proportions relatives des corps réagissants. Nous avons signalé le fait dans le chapitre précédent, et nous en avons présenté l'explication générale (voy. p. 37). Cette question étant d'une haute importance dans la mécanique chimique, nous allons l'examiner avec plus de détails.

2. Citons d'abord quelques exemples fondamentaux. Telles sont :

Les décompositions des composés binaires (eau, acide chlorhydrique, acide iodhydrique, etc.) en leurs éléments ;

Celles des carbures pyrogénés changés en carbures plus simples (styrolène transformé en benzine et acétylène) ; ou bien encore en hydrogène et carbures moins hydrogénés (hydrure d'éthylène transformé en éthylène et hydrogène) ;

Les décompositions des sels anhydres en acide et base (carbonate de chaux); celles des sels acides en sel neutre et acide libre ; celles des hydrates acides, basiques ou salins, en eau ou acide, base ou sel anhydre ;

La décomposition des éthers en carbures et acides (éthers chlorhydriques) ; ou bien encore la décomposition des éthers sous l'influence de l'eau en acide et alcool, etc., etc.

3. Dans ces diverses classes de décompositions, l'acte de l'échauffement développe deux réactions inverses et qui aboutissent toutes deux à la même limite. Entre les deux réactions, il y a cependant une différence capitale : l'une d'elles dégage de la chaleur, tandis que l'action contraire en absorbe. En d'autres termes, l'une des deux réactions résulte du travail des affinités chimiques ; tandis que la réaction inverse est accompagnée par un travail contraire, dû à l'acte de l'échauffement.

En général, c'est la combinaison proprement dite qui est exothermique, la décomposition étant endothermique : tel est le cas de la réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène, entre l'hydrogène et l'oxygène, entre l'hydrogène et l'éthylène, etc. Cependant on peut citer certains cas d'équilibre, tels que la formation du sulfure de carbone, celle des éthers (au moyen de l'alcool), celle de l'acide iodhydrique, où la combinaison est endothermique et la décomposition exothermique.

4. L'étude de ces réactions donne lieu tout d'abord à une distinction essentielle. Tantôt les systèmes sont homogènes, c'est-à-dire que les produits et les corps primitifs demeurent à l'état de contact réciproque et de mélange intime, soit dans l'état gazeux, soit dans l'état liquide, pendant toute la durée de l'expérience.

Tantôt, au contraire, les systèmes sont hétérogènes, ou le deviennent par le fait même de la transformation; c'est-à-dire que les produits se séparent en tout ou en partie des corps primitifs, les uns étant gazeux et les autres solides ou liquides; ou bien, les uns étant liquides et les autres solides; ou bien encore, les uns et les autres étant liquides, mais non susceptibles de se mélanger en toutes proportions.

Or c'est dans les systèmes homogènes que les lois propres aux équilibres chimiques peuvent être établies avec le plus de netteté : ce sont de tels systèmes que nous examinerons d'abord.

5. J'ai fait une étude approfondie des équilibres dans mes recherches sur les réactions éthérées, sur les réactions pyrogénées, et enfin sur les réactions des sels et des composés analogues, ces dernières étant opérées au sein d'un dissolvant, tel que l'eau, laquelle intervient chimiquement dans la réaction. Je vais résumer les résultats observés sous les chefs suivants :

1° Équilibres simples dans les systèmes homogènes, entre trois ou quatre corps : tels que les composés binaires, opposés à leurs éléments; ou bien encore les éthers et l'eau, opposés à l'alcool et à l'acide, éthers qui ont été l'objet d'expériences plus multipliées qu'aucun autre système.

2° Équilibres simples dans les systèmes hétérogènes.

3° Équilibres complexes, avec formation de produits successifs, tels que les carbures pyrogénés. Cette formation se rattache aux lois des équilibres simples; mais elle résulte de la superposition de plusieurs équilibres simultanés.

4° Équilibres produits au sein d'un dissolvant et avec le concours de son influence chimique : ces équilibres se rattachent aux mêmes lois que les précédents ; mais ils offrent certains caractères spéciaux, attribuables à l'intervention du dissolvant.

Nous consacrerons le présent chapitre à l'*étude des équilibres simples dans les systèmes homogènes.*

§ 2. — *Équilibres simples dans les systèmes homogènes. — Division du sujet.*

L'étude des équilibres simples donne lieu aux questions suivantes :

1° Existence d'une limite fixe;

2° Influence de la température sur la limite;
3° Influence de la pression sur la limite;
4° Influence d'un dissolvant, sans action chimique proprement dite, sur la limite;
5° Influence des actions de contact sur la limite;
6° Influence des proportions relatives sur la limite;
7° Influence de la fonction chimique sur la limite;
8° Travail préliminaire;
9° Vitesse de la réaction, c'est-à-dire temps nécessaire pour que les phases successives en soient parcourues et la limite d'équilibre atteinte.

Chacune de ces questions sera traitée dans un paragraphe séparé.

Cet exposé occupe vingt-six pages de l'ouvrage.

CHAPITRE V.

ÉQUILIBRES SIMPLES DANS LES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES.

§ 1. — *Principe des surfaces de séparation.*

1. Jusqu'ici nous avons étudié seulement les cas où la transformation chimique s'opère dans un système gazeux ou liquide homogène, et qui demeure tel pendant toute la durée de la décomposition. Mais il peut arriver aussi que le système soit à l'origine ou devienne, pendant tout le cours de la réaction, hétérogène, c'est-à-dire composé de parties physiquement dissemblables. Telles sont :

1° La transformation partielle d'un solide, donnant naissance soit à des gaz (paracyanogène changé en cyanogène, chlorhydrate d'ammoniaque changé en gaz chlorhydrique et gaz ammoniac), soit à des liquides;

2° La transformation partielle d'un solide, produisant à la fois un gaz et un solide (carbonate de chaux changé en gaz carbonique et chaux vive; hydrate salin changé en sel anhydre et vapeur d'eau, par efflorescence; combinaison cristallisée d'oxyde de carbone et de chlorure cuivreux régénérant l'oxyde de carbone, etc.); ou bien un gaz et un liquide; ou bien encore un liquide et un solide;

3° La transformation partielle d'un liquide, produisant soit un gaz, soit un solide, soit un autre liquide insoluble dans le premier, etc.

En de telles circonstances, le composé et ses produits ne demeurent pas intimement mélangés, comme dans les systèmes homogènes. De là une différence capitale pour l'exercice de l'affinité chimique. En effet, dans les systèmes homogènes, les actions qui ont provoqué la décomposition continuent à s'exercer incessamment et simultanément entre toutes les parties, tant combinées que dissociées. Dans les systèmes hétérogènes, au contraire, c'est seulement à la surface de séparation existant entre le solide et le liquide ou le gaz, ou bien entre le liquide et le gaz, ou bien encore entre les deux liquides non miscibles, que l'action chimique peut se manifester.

2. En raison de cette condition, l'action chimique dans les systèmes hétérogènes obéit à des lois fort différentes de celles qui président aux systèmes

homogènes, et les proportions relatives n'exercent plus leur influence de la même manière. Ici intervient, en effet, un principe général de mécanique moléculaire, également applicable aux gaz, aux liquides et aux solides, et que j'appellerai le *principe des surfaces de séparation* (1). Ce principe est le suivant :

Toutes les fois qu'un seul et même corps se trouve distribué d'une manière stable, à l'état de mélange ou de combinaison, entre deux portions hétérogènes d'un même système, séparées par une surface définie : il existe un rapport constant entre les poids de ce corps renfermés dans l'unité de volume de chacune de ces deux portions, de part et d'autre de la surface de séparation. Ce qui caractérise le rapport, c'est qu'il est indépendant des volumes absolus de chacune des deux portions du système total. Mais il peut varier avec la température ; il peut varier aussi avec la concentration ou la condensation, c'est-à-dire avec la quantité absolue du corps contenue dans l'unité de volume.

3. Ce principe s'applique à une multitude de phénomènes, tels que :

Le partage d'un corps entre deux dissolvants non miscibles l'un à l'autre (coefficient de partage) ;

Le partage d'un gaz entre un liquide et l'espace vide superposé (coefficient de solubilité des gaz) ;

La formation d'une vapeur saturée en présence d'un excès de liquide (tension *maxima* de la vapeur) ;

La dissolution d'un corps solide, pris en excès, dans un liquide (coefficient de solubilité des solides) ;

La décomposition limitée d'un corps solide ou liquide qui dégage des gaz (tension de dissociation).

4. Toutes ces répartitions obéissent à des lois analogues, parce qu'elles sont déterminées uniquement par les actions qui s'exercent à la surface de séparation des deux portions distinctes d'une masse hétérogène.

En effet, pour que l'équilibre subsiste, il faut et il suffit qu'il se maintienne à la surface de séparation ; car là seulement s'exercent les actions qui tendent à faire passer le corps de l'une des régions dans l'autre. On démontre qu'il doit en être ainsi, en observant qu'à l'une quelconque des deux portions du système en équilibre on peut ajouter un volume arbitraire d'une matière identique, sans troubler l'équilibre : ce qui prouve que le coefficient de partage est indépendant des volumes absolus de chacune des deux portions du système total. Il dépend uniquement du rapport qui existe à la surface de contact.

5. On voit par là quel est le sens précis des mots : *tension de dissociation*, et comment cette tension est assimilable à la tension maxima d'une vapeur ; comment aussi une assimilation de ce genre est applicable seulement aux systèmes hétérogènes, au sein desquels il existe une surface de séparation, tels qu'un liquide ou un solide dégageant un gaz, ou bien formant un nouveau liquide qui ne se mélange pas avec le premier corps, ou bien encore tels qu'un liquide donnant naissance à un solide. Dans les conditions ainsi définies, les lois qui président à la formation d'une vapeur saturée, en présence d'un excès de liquide, sont applicables d'une manière générale à la décomposition limitée d'un corps

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, 1872, t. XXVI, p. 408.

solide ou liquide : résultat capital, établi par les expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville, Debray, Troost, Isambert, Ditte et autres savants de la même école.

Entrons maintenant dans des détails plus circonstanciés, en étudiant la séparation des corps gazeux ou solides par dissociation; ainsi que l'influence exercée par la température, la pression, les proportions relatives sur la limite et sur la vitesse de cet ordre de décompositions. — Ce sujet est traité dans les pages 99 à 110 du tome II de l'ouvrage.

Le Chapitre VI traite des équilibres complexes, tels que ceux qui s'établissent entre les divers oxydes gazeux de l'azote, entre le carbone, l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, entre les quatre hydrures de carbone fondamentaux (acétylène ou protohydrure, éthylène, méthyle et formène), entre l'azote, l'acétylène et l'acide cyanhydrique, entre l'alcool, l'éther, l'éthylène, l'eau et l'acide sulfurique, dans l'éthérification, etc. On y expose spécialement la synthèse et les réactions des carbures pyrogénés et la théorie générale de la décomposition des corps par voie d'échauffement. Ces diverses questions occupent trente-deux pages dans l'ouvrage.

CHAPITRE VII.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES DANS LES DISSOLUTIONS.

§ 1. — *Caractères généraux des dissolutions.*

1. Lorsqu'on met un corps liquide en présence d'un autre corps solide, liquide, ou gazeux, il arrive fréquemment que les deux corps s'unissent, de façon à former un système liquide et homogène. Plusieurs cas se présentent alors.

Tantôt le système se comporte comme une combinaison véritable, unique, formée en proportions définies, et incapable de s'unir avec une nouvelle dose de l'un des composants;

Tantôt, au contraire, et ce cas est le plus fréquent, on peut ajouter au système formé tout d'abord plusieurs doses nouvelles de l'un ou de l'autre des composants, voire même de tous les deux, de façon à constituer une série de systèmes liquides et homogènes, dans lesquels la proportion relative des composants varie d'une manière continue et indéfinie : c'est ce que l'on appelle une *dissolution*.

2. Quelle est la nature véritable de cet état des corps? Quel rôle physique et chimique remplit le dissolvant, l'eau en particulier, à laquelle on a le plus communément recours? Les particules du corps dissous sont-elles simplement mélangées au dissolvant, c'est-à-dire écartées les unes des autres, sans changement dans leur nature chimique, à la façon d'une poussière impalpable, répartie uniformément dans le liquide; ou tout au plus modifiées dans leurs arrangements physiques relatifs, ainsi qu'il arrive lors de la fusion d'un corps solide? Ou bien le dissolvant exerce-t-il une action propre : soit en se combinant intégralement avec le corps dissous pour former un nouveau composé, lequel se

distinguerait des combinaisons chimiques par le caractère indéfini de ses proportions; soit en se combinant en partie avec la totalité du corps dissous, pour former un véritable composé défini, lequel se dissémine ensuite physiquement au sein du dissolvant? Enfin le dissolvant est susceptible d'opérer une décomposition chimique véritable, en séparant tout ou partie du corps primitif dans ses composants; ces derniers, d'ailleurs, pouvant demeurer libres au sein du liquide, avec lequel ils sont mêlés et confondus; ou se combiner, à leur tour et séparément, avec le dissolvant, chacun d'eux formant avec ce dernier soit une combinaison indéfinie, soit une combinaison définie, disséminée dans la totalité du liquide.

3. Telles sont les principales manières d'envisager les dissolutions. La variété des phénomènes naturels est si grande, que chacune de ces hypothèses semble réalisée et applicable dans un certain ordre de dissolutions. En tout cas, ces diverses questions se présentent à chaque instant dans nos études; par exemple, lorsqu'il s'agit de décider :

Quelle est l'action réciproque de deux corps réunis dans le même dissolvant;

Comment une base se répartit entre deux acides;

Comment un acide se répartit entre deux bases;

Ce qui arrive lors du mélange de deux sels dissous;

En vertu de quels principes se forment les précipités;

Bref, quels équilibres chimiques président aux réactions qui s'opèrent en présence de l'eau.

On voit par ces exemples combien le problème de l'état des corps dans les dissolutions importe à la mécanique moléculaire.

4. Ce problème n'offre pas moins d'intérêt dans les applications. Citons-en quelques-unes, choisies parmi les plus caractéristiques.

Ainsi l'étude des eaux minérales et des réactions qu'elles exercent sur l'organisation humaine dépend de la nature des sels que ces eaux renferment. Par exemple, la théorie des actions exercées par les eaux sulfureuses sera bien différente, selon que l'on y admettra l'existence réelle des sulfures alcalins complètement formés; ou bien la séparation, totale ou partielle, des sulfures dissous en hydrogène sulfuré et alcali libre, capables d'exercer séparément les actions propres à chacun de ces deux composants.

De même l'état réel des sels ferriques dissous est d'une haute importance pour la connaissance de leurs effets médicamenteux. Ceux-ci ne seront pas les mêmes, si le fer est à l'état de sel stable et actif par ses propriétés d'ensemble; ou bien si le sel dissous se trouve décomposé par l'eau en sel acide et en sel basique, ce dernier facilement attaquable par les principes immédiats de l'économie; ou bien au contraire si le sel dissous est décomposé par l'eau en acide libre et oxyde de fer soluble, privé de toute réaction basique et peut-être même devenu inactif, parce qu'il est coagulable par les moindres traces de matières étrangères.

Dans la théorie de la respiration, il est essentiel de savoir quels sont les sels alcalins cotennus dans le sang, et quel est l'état réel de dissolution ou de combinaison de l'acide carbonique et de l'oxygène qui s'y trouvent renfermés.

L'état réel des corps dissous n'importe pas moins dans l'étude des conditions

qui règlent certaines fabrications, spécialement celles qui déterminent la fixation des couleurs sur les étoffes : ainsi les phénomènes de la teinture en rouge d'aniline ne seront pas les mêmes, si les sels de rosaniline sont stables en présence de l'eau, ou bien s'ils sont décomposés par ce dissolvant, etc., etc.

Bref, la constitution chimique des corps dissous dans les principaux liquides physiologiques, celle de nos boissons et de nos médicaments, aussi bien que celle des dissolutions que nous employons dans l'industrie, importent extrêmement à connaître.

5. Pour prendre une idée plus complète de cet ordre de phénomènes, nous examinerons successivement la dissolution des corps sous leurs trois états, gazeux, liquide et solide; puis nous parlerons d'un phénomène inverse, la formation des précipités. — Ces questions sont traitées de la page 144 à la page 196 du tome II de l'ouvrage.

CHAPITRE VIII.

SUR LA CONSTITUTION DES SELS DISSOUS. — ACIDES FORTS ET ACIDES FAIBLES.

§ 1. — *Généralités.*

1. La constitution des sels dissous peut être étudiée à deux points de vue distincts et qui se complètent l'un l'autre, je veux dire, la dissolution du sel et son union intégrale avec le dissolvant pour former des combinaisons définies : sujet traité dans le chapitre précédent; et la décomposition partielle ou totale du sel par le dissolvant en ses composants fondamentaux, l'acide et la base : ce sera le sujet du présent chapitre et de ceux qui vont suivre. — Résumons d'abord les questions générales qui s'y trouvent traitées, afin de montrer la portée et l'étendue du sujet

2. Depuis longtemps les chimistes ont été conduits à distinguer les *acides* appelés *faibles* et les bases *faibles*, des *acides* réputés *forts* et des *bases fortes*, d'après une certaine appréciation et un sentiment général des réactions ; mais ces mots n'avaient guère pu être définis, avant l'époque de mes recherches, par des caractères précis. La méthode thermique fournit ces caractères.

En effet, l'énergie relative des acides peut être appréciée d'après la chaleur de formation de leurs sels dans l'état solide et même dissous, et d'après le degré inégal de la décomposition de ces mêmes sels mis en présence de l'eau, à dose progressivement croissante; décomposition qui se traduit, soit par des dégagements ou des absorptions de chaleur, observables pendant la dilution, soit par la variation des quantités de chaleur dégagées pendant la formation même du sel, sous divers états de concentration. — Après neuf pages consacrées au développement de ces notions, on poursuit de la manière suivante :

§ 2. — *Acides forts, acides faibles et leurs sels alcalins. — Énoncé des problèmes.*

1. Cette étude sera partagée en trois parties, comprenant :

1° L'énoncé des questions relatives aux réactions des sels dissous;

2° L'examen des sels alcalins formés par les acides forts;

3° L'examen des sels alcalins formés par les acides faibles.

2. Nous allons préciser, par des expériences thermiques, les notions d'*acides forts* et d'*acides faibles*, de *bases fortes* et de *bases faibles*, demeurées jusqu'ici assez vagues dans l'esprit des chimistes, bien qu'elles reposent sur les observations de déplacement réciproque et de double décomposition, dont il est impossible de méconnaître l'importance.

Ce qui jette quelque trouble dans l'esprit, c'est que, dans les cas où l'action réciproque est incontestable, elle se traduit en général par la séparation physique de l'un des composants du système : c'est-à-dire que l'un des acides se pécipite sous forme peu soluble (acides borique, benzoïque, déplacés par l'acide sulfurique);

Ou bien l'un des acides surnage à l'état liquide (acide butyrique);

Ou bien il se dégage à l'état gazeux (acide carbonique à froid; acide acétique à 120 degrés, etc.).

Tel est encore le déplacement de l'ammoniaque, corps gazeux, par la potasse, substance fixe;

Le déplacement des oxydes métalliques insolubles par les alcalis dissous.

Telles sont aussi les formations des sels volatils (chlorhydrate ou carbonate d'ammoniaque), ou insolubles (sulfate de baryte), que l'on peut isoler par double décomposition.

Dans toutes ces circonstances, il semble que l'action chimique soit déterminée par les caractères physiques du produit qui s'élimine (lois de Berthollet), et spécialement par sa cohésion, c'est-à-dire par une propriété indépendante de la force prétendue des acides et des bases.

3. Cependant, dès l'époque de Berthollet, les avis des savants sont demeurés partagés sur la véritable cause de ces phénomènes. En effet on conçoit très bien que la séparation physique de l'un des composants du système, par volatilité ou insolubilité, du moment qu'elle commence à s'effectuer, dirige la réaction dans un sens donné et l'oblige à se poursuivre jusqu'à l'élimination totale dudit composant. Mais le début même de la réaction et la cause qui la détermine demeurent inexpliqués.

4. Les uns, tels que Gay-Lussac (1), ont supposé qu'il existe dans les liqueurs un véritable *pêle-mêle*, une sorte d'*indifférence de permutation* ou *équipollence chimique* entre les acides et les bases, l'état de combinaison ne devenant déterminé qu'au moment même où la précipitation s'effectue.

Mais il est difficile de concevoir que les acides et les bases puissent coexister, tout en étant séparés au sein d'une même liqueur. S'il en était ainsi d'ailleurs, et c'est là un argument capital, le mélange d'une base dissoute avec un acide dissous ne devrait pas dégager de chaleur : la chaleur se produirait seulement au moment de la constitution du composé salin, sous forme solide ou volatile.

5. D'autres savants, guidés plutôt par un certain sentiment des analogies que par des preuves certaines, ont pensé que les acides forts devaient prendre les bases fortes de préférence, même au sein des dissolutions; mais ils n'ont jamais

(1) *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LXX, p. 431.

pu réussir à indiquer d'une manière précise quels caractères définissent la force relative des acides et des bases.

D'autres enfin ont admis, d'après divers indices de coloration et autres signes analogues, que les bases et les acides se partagent réellement dans les dissolutions, suivant de certains rapports, mal connus d'ailleurs; mais on n'a pu jusqu'à présent fournir à l'appui de cette opinion des preuves bien catégoriques.

6. En résumé, l'état réel de distribution des acides et des bases dans une dissolution demeure inconnu et mal défini. Or tel est le problème que je me suis trouvé conduit à aborder, au début de mes recherches sur la statique chimique.

Ce sujet est traité dans les pages 207 à 275 du tome II de l'ouvrage.

CHAPITRE IX.

CONSTITUTION DES SELS DISSOUS. — BASES FAIBLES ET OXYDES MÉTALLIQUES.

§ 1. — *Notions générales.*

1. De même qu'il existe des acides forts et des acides faibles, caractérisés par la différence entre les quantités de chaleur dégagées par la formation des sels des bases alcalines, dans l'état anhydre et dans l'état dissous, ainsi que par le degré de décomposition de ces mêmes sels dans l'état dissous; il existe aussi des bases fortes et des bases faibles, caractérisées par des différences analogues à celles qui ont été observées dans l'étude des sels formés par les acides forts et par les acides faibles. Le degré inégal de la décomposition par l'eau des sels des diverses bases métalliques, en particulier, donne lieu à des équilibres multiples, qui jouent un rôle fondamental dans la statique saline et dans les doubles décompositions.

En effet, les sels métalliques sont décomposés par l'eau d'une façon partielle et progressive, l'eau tendant à les résoudre en base et acide libre; en outre, la base et l'acide, ainsi mis à nu, contractent combinaison avec le surplus du sel neutre, de façon à former de nouveaux sels acides et basiques.

2. Cette réaction est manifeste lorsque le sel basique se précipite, comme il arrive pour les sels d'antimoine et de bismuth, à la température ordinaire; pour les sels de peroxyde de fer, et même de cuivre, de zinc, de magnésie à 100 ou 150 degrés, etc. Mais elle n'est pas moins certaine pour les autres sels métalliques, alors même que ceux-ci fournissent seulement des produits solubles à la température ordinaire.

3. Comparons d'abord en général la formation thermique des divers sels formés par l'union d'un même acide avec les alcalis, les oxydes métalliques et les autres bases faibles, dans l'état anhydre, afin d'écarter l'influence du dissolvant; puis dans l'état dissous, ce qui nous conduira à dire quelques mots des sels formés par précipitation, du caractère relatif des affinités, enfin des équilibres chimiques qui peuvent se développer, soit dans les liqueurs mêmes, soit entre les corps demeurés dissous et les précipités. Ces notions générales seront précisées ensuite par une étude plus détaillée des sels métalliques dissous,

spécialement des sels ferriques et zinciques. — Tel est le sujet traité dans les pages 277 à 316 du tome II de l'ouvrage.

On étudie ensuite (pages 317 à 324) les sels acides et les sels doubles.

CHAPITRE XI.

RÉACTIONS CHIMIQUES PRODUITES PAR LES ÉNERGIES ÉLECTRIQUES.

DIVISION DU SUJET.

Les énergies électriques sont, après les énergies calorifiques, celles que l'on emploie le plus fréquemment pour produire les décompositions chimiques ; le mécanisme de leurs actions et la nature spéciale des effets qu'elles déterminent méritent au plus haut degré notre attention.

Sans chercher à pénétrer la nature intime et jusqu'ici fort obscure du mouvement électrique, mouvement auquel semblent participer à la fois la matière pondérable et le fluide éthéré, nous distinguerons quatre modes principaux suivant lesquels l'électricité intervient en chimie, savoir :

1° L'électrolyse ;

2° L'action de l'arc électrique ;

3° L'action de l'étincelle électrique ;

4° Les réactions exercées par influence, autrement dit l'effluve électrique.

On expose ensuite les phénomènes chimiques généraux produits par chacun de ces modes d'action d'électricité (pages 326 à 399 du tome II de l'ouvrage).

CHAPITRE XII.

ACTIONS CHIMIQUES PRODUITES PAR LES ÉNERGIES LUMINEUSES.

§ 1. — *Généralités.*

1. La lumière, en arrivant à la surface des corps, est en partie diffusée, en partie absorbée, et, si la substance est transparente, en partie transmise. L'absorption est superficielle dans les substances opaques ; elle se produit dans toute la masse des corps transparents. Elle peut développer, soit de la chaleur, soit une modification moléculaire, soit une réaction chimique.

2. C'est ainsi que la lumière produit des décompositions chimiques, des combinaisons chimiques, des changements isomériques, etc. La force vive des vibrations éthérées qui donnent lieu aux phénomènes lumineux se communique donc, dans certaines réactions, à la matière pondérable ; mais si cette communication est certaine, les mécanismes suivant lesquels elle s'accomplit sont demeurés obscurs jusqu'à présent, malgré les nombreuses expériences des physiciens et des photographes.

3. On sait seulement que chaque réaction chimique particulière a lieu sous l'influence d'un certain nombre de groupes de rayons distribués dans le spectre

à la façon des bandes d'absorption. Les rayons violets et ultra-violets sont surtout efficaces dans le plus grand nombre des cas ; ce qui leur a fait donner le nom de *rayons chimiques*. Mais les autres radiations interviennent aussi dans cet ordre de phénomènes.

4. Ajoutons encore que, d'après Herschel, une matière colorante sensible à la lumière est détruite en général par les rayons lumineux qu'elle absorbe, c'est-à-dire par les rayons de la couleur complémentaire à celle que la matière réfléchit : circonstance qui paraît de nature à jeter quelque jour sur le caractère mécanique des actions photochimiques.

5. Les transformations chimiques produites par la lumière peuvent être distinguées en réactions endothermiques et réactions exothermiques.

1° *Réactions exothermiques.* — Telles sont : la formation de l'acide chlorhydrique, au moyen du chlore et de l'hydrogène ;

La formation des produits chlorés, au moyen du chlore et des composés hydrogénés ;

Les phénomènes d'oxydation, si employés en photographie, phénomènes développés, soit par l'oxygène libre, soit par les agents oxydants (acide chromique, chlore et eau, etc.) ;

La réduction des sels d'argent, d'or, de mercure, de peroxyde de fer, etc., opérée avec le concours d'un composé organique ou de toute autre substance oxydable ;

La décomposition du gaz iodhydrique, etc.

Dans ce groupe de réactions, la lumière détermine le phénomène chimique ; elle réalise le travail préliminaire (voy. pages 6, 21). Mais ce n'est pas elle qui effectue le travail principal, c'est-à-dire qu'elle ne produit pas la chaleur développée dans la réaction. La lumière, en un mot, joue un rôle analogue à celui d'une allumette qui servirait à incendier un bûcher.

2° *Réactions endothermiques.* — Au contraire c'est la lumière, ou plus précisément l'*acte de l'illumination*, qui effectue le travail nécessaire pour décomposer le chlorure d'argent en chlore et argent libre (ou sous-chlorure) ; le protoxyde de mercure, en bioxyde et mercure métallique. C'est également la lumière qui effectue le travail nécessaire pour détruire l'acide azotique anhydre en acide hypoazotique et oxygène ; de même elle décompose l'acide carbonique, avec production d'oxygène libre, dans les organes où s'effectue la nutrition végétale. Les réactions endothermiques, ainsi produites par le travail de la lumière, sont bien moins nombreuses que les réactions contraires.

6. Il est nécessaire de faire la distinction précédente, toutes les fois que l'on discute le travail chimique de la lumière. Ces notions s'appliquent notamment aux tentatives qui ont été exécutées pour mesurer l'action photochimique ; tentatives dans lesquelles on a pris presque toujours pour base des mesures une réaction exothermique : ce qui est contradictoire avec le but que l'on voulait atteindre.

Par exemple, on a essayé cette mesure en opérant sur un mélange d'hydrogène et de chlore et en déterminant les quantités d'acide chlorhydrique formées dans des circonstances données. Bien qu'une semblable méthode puisse, à la rigueur et lorsqu'on l'emploie avec une extrême précaution, donner des résultats compa-

ratifs, cependant elle est incorrecte en principe. Les résultats qu'elle fournit sont du même ordre que ceux qu'on obtiendrait, si l'on voulait déterminer la quantité de chaleur produite par la combustion du soufre d'une allumette, en pesant le bois brûlé dans le foyer auquel cette allumette communique le feu. En effet, pendant la réunion du chlore avec l'hydrogène, la combinaison développe un travail positif énorme; travail qu'il est impossible de séparer, et même de distinguer du travail de la lumière, lequel est incomparablement plus petit : dès lors comment prétendre mesurer ce dernier ?

La même critique est applicable aux essais dans lesquels on a cherché à mesurer le travail photochimique par une réaction d'oxydation, nécessairement exothermique : telle que l'action des sels de fer sur l'acide oxalique et les corps analogues.

Pour arriver à la solution du problème, il faudrait évidemment choisir un phénomène tout différent, c'est-à-dire une combinaison ou une décomposition susceptible de se produire avec absorption de chaleur ; en un mot, une réaction dans laquelle la lumière fût la cause efficiente de la réaction. Mais il n'est pas facile de trouver une semblable réaction ; surtout si on veut la réaliser dans des conditions telles qu'elle se prête à des mesures comparatives.

7. En effet, on rencontre ici une nouvelle difficulté. Les diverses radiations lumineuses, nous venons de le dire, ne sont pas également efficaces pour produire un même phénomène chimique : chacune d'elles produit un certain effet, à l'exclusion des autres. Par exemple, la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux est surtout effectuée au moyen des rayons rouges et jaunes; tandis que la décomposition du chlorure d'argent est surtout effectuée au moyen des rayons violets et ultra-violets. Les résultats obtenus dans l'étude d'une réaction ne sont donc applicables qu'à cette réaction même et aux radiations efficaces pour la produire, mais non aux réactions photochimiques en général.

8. Ce n'est pas tout : l'énergie des radiations lumineuses absorbées pendant une réaction chimique n'est pas consommée en totalité par le travail chimique ; car il se produit d'ordinaire quelque échauffement simultané. En outre, et ceci est plus grave, une portion de la lumière reparaît souvent sous la forme de rayons d'une réfrangibilité différente : comme on l'observe dans l'étude des substances fluorescentes, substances spécialement sensibles aux actions photochimiques. Bref, comme il arrive dans la plupart des transformations des forces naturelles (voy. p. 326), l'énergie de la lumière ne se change pas purement et simplement en énergie chimique ; mais elle éprouve à la fois plusieurs transformations distinctes.

Malgré ces difficultés, il serait du plus haut intérêt de posséder quelques mesures capables d'établir une certaine relation entre la force vive perdue par le fluide éthéré et le travail chimique que cette force vive a produit.

9. Nous allons passer en revue rapidement les principales réactions chimiques déterminées par la lumière, en insistant sur leurs caractères les plus généraux. Ce sont, je le répète, des transformations isomériques, des combinaisons, des décompositions et des réactions plus compliquées (pages 403 à 416 de l'ouvrage).

LIVRE V.

STATIQUE CHIMIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM.

§ 1. — *Historique.*

1. C'est seulement au dix-huitième siècle que le problème général des actions chimiques commença à être entrevu; celles-ci étant distinguées clairement des actions physiques proprement dites, avec lesquelles on les avait confondues auparavant. Jusque-là tous les changements d'état, tels que la liquéfaction, la vaporisation, la dissolution, et les opérations inverses, étaient regardés d'une manière vague comme appartenant à une seule et même catégorie de phénomènes; soit que la matière transformée demeurât identique à elle-même (effets physiques), soit qu'elle changeât de nature pendant la transformation (effets chimiques).

2. Une fois reconnue, la distinction fut aussitôt portée à l'extrême; c'est-à-dire que tous les phénomènes chimiques furent expliqués par des *affinités électives*, forces spéciales résidant dans chacun des corps mis en présence. Il y avait là encore deux idées fort différentes. En effet, on réunissait dans cette étude la notion même de la substitution des corps les uns aux autres, suivant certains rapports de poids regardés comme proportionnels aux affinités, avec la recherche des causes mécaniques qui règlent la combinaison ou la substitution. Cependant, après bien des efforts et des expériences poursuivies pendant tout le dix-huitième siècle, la notion générale des équivalents se dégagea enfin des investigations et des discussions des savants, et elle demeura acquise à la science. Mais les causes mêmes qui déterminent l'action chimique demeuraient ignorées.

3. On voit reparaître alors, dans l'interprétation du mécanisme des transformations chimiques, un problème analogue à celui qui avait été soulevé d'abord pour les transformations elles-mêmes. Ce mécanisme est-il réglé par des conditions purement physiques? ou bien par des conditions d'un autre ordre et à proprement parler chimiques? C'est la question même de l'existence réelle des affinités chimiques.

4. La première tentative heureuse pour expliquer l'affinité chimique par des circonstances purement physiques est due à Berthollet, dont la *Statique chimique* fut publiée en 1807. En effet, Berthollet reconnut qu'un grand nombre de réactions sont réglées par des conditions très simples : telles que l'insolubilité ou la volatilité des produits, conditions capables de déterminer la séparation de quelques-uns de ces produits, et par suite d'en provoquer la formation, au sein d'un système qui en renferme les éléments. Berthollet crut dès lors que la notion ancienne d'affinité élective pouvait être supprimée dans l'interprétation des phénomènes. Il formula ses vues et ses résultats par des énoncés précis, devenus classiques sous le nom de *lois de Berthollet.*

5. Malheureusement les lois de Berthollet n'ont pas le degré de généralité que l'on avait pensé d'abord. Il est certain qu'elles s'appliquent dans un très grand nombre de cas aux sels dissous ; mais, dans l'étude des autres corps, elles ne donnent lieu qu'à des prévisions trop souvent contredites par l'expérience. Dans l'ordre même des réactions entre les corps dissous, elles souffrent des exceptions nombreuses et que ces lois n'expliquent pas, si même elles n'en sont encore contredites. Tels sont :

La transformation des sels insolubles en sels solubles par les acides forts (dissolution des carbonates et phosphates terreux par l'acide azotique), employés en proportions équivalentes ;

Le déplacement des bases solubles par certaines bases insolubles, avec formation de sels solubles (décomposition par la chaux des sels d'ammoniaque dissous ; décomposition des cyanures alcalins par l'oxyde de mercure), toujours en proportions équivalentes ;

Le déplacement de certains acides ou bases fixes par des acides ou bases volatils (décomposition des sulfates par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique ; décomposition des divers sels de peroxydes métalliques par l'ammoniaque) ; etc., etc.

6. C'est en vain que l'on a cherché à rendre compte de ces exceptions d'une manière générale, en invoquant, soit le changement du dissolvant, soit la formation de certains sels doubles. Sans méconnaître le mérite de cette dernière interprétation dans quelques cas particuliers (sels de magnésie et ammoniaque, par exemple), il n'en est pas moins certain que les réactions contraires aux lois de Berthollet offrent souvent un triple caractère, inconciliable avec une telle explication : elles ne sont pas accompagnées par la formation de sels doubles ; elles ont lieu indépendamment de la proportion d'eau mise en présence ; enfin elles se développent *suivant les rapports exacts des équivalents chimiques.* La dernière circonstance suffit à elle seule pour exclure l'hypothèse, si souvent invoquée, du changement de dissolvant ; car l'action des dissolvants sur les corps dissous s'exerce d'une manière continue, sans cesser de se produire à la limite précise assignée par les rapports équivalents entre le corps insoluble et quelqu'un des corps, acides ou basiques, contenus dans le menstrue.

7. Ce n'est pas tout : voici une circonstance capitale, inconnue du temps de Berthollet, et qui donne à la réaction un contrôle numérique. Il s'agit de la quantité de chaleur dégagée ou absorbée, laquelle est précisément la quantité prévue, d'après la substitution régulière et équivalente des acides ou des bases.

8. J'ai mis en évidence ces conditions caractéristiques de la redissolution des précipités par mes expériences chimiques et thermiques sur la décomposition totale des sels, des carbonates par exemple, par les acides forts. Dans tous les cas, la réaction est la même ; elle répond également à une décomposition totale, attestée par la valeur numérique de la chaleur dégagée : soit qu'il s'agisse des carbonates solubles, soit qu'il s'agisse des carbonates insolubles ; les uns et les autres étant traités par une dose strictement équivalente d'acide chlorhydrique, ou azotique, ou sulfurique, etc. J'ai pris soin, d'ailleurs, d'opérer en présence d'une quantité d'eau capable de retenir dissoute la totalité de l'acide carbonique : ce qui élimine toute influence attribuable à la volatilité de cet acide ; car la réac-

tion, je le répète, demeure exactement la même, soit que le gaz se dégage, soit qu'il demeure dissous.

Telle est aussi la conclusion de mes expériences, dirigées dans un sens inverse, mais non moins nettes, sur la décomposition totale des sels ammoniacaux dissous par l'hydrate de chaux. En effet, l'hydrate de chaux, corps insoluble, déplace exactement l'ammoniaque unie à un acide; il la déplace par équivalents égaux, en se dissolvant lui-même dans la liqueur où l'ammoniaque demeure également dissoute. Enfin la chaleur dégagée traduit précisément et numériquement cette transformation équivalente.

9. Ainsi il existe certaines conditions de mécanique moléculaire, ignorées de Berthollet, et qui font reparaître la notion des affinités. Mais elles leur attribuent en même temps un caractère précis, fixé par les définitions de la thermochimie. Elles dominent donc les lois de Berthollet, lesquelles se vérifient seulement dans les cas où ces conditions sont satisfaites. Ces dernières, d'ailleurs, ne sont pas applicables seulement aux sels, mais à l'ensemble des composés chimiques. Elles conduisent à des règles très simples, propres à décider si tel corps pourra se former dans des circonstances données, au sein d'un système qui en renferme les éléments.

§ 2. — *Énoncés généraux.*

1. Les conditions nouvelles de mécanique chimique qui assignent désormais à la thermochimie une si grande importance sont résumées dans le *Principe du travail maximum.* Donnons-en l'énoncé.

PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM.

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

2. On peut concevoir la nécessité de ce principe, en observant que le système qui a dégagé le plus de chaleur possible ne possède plus en lui-même l'énergie nécessaire pour accomplir une nouvelle transformation. Tout changement nouveau exige un travail, lequel ne peut être exécuté sans l'intervention d'une énergie étrangère.

3. Au contraire, un système susceptible de dégager encore de la chaleur par un nouveau changement, possède en lui-même l'énergie nécessaire pour accomplir ce changement, sans aucune intervention auxiliaire.

C'est ainsi qu'un ensemble de corps pesants tend vers une distribution telle que le centre de gravité soit le plus bas possible; cependant ils n'arriveront à cette distribution que si aucun obstacle étranger au système ne s'y oppose. Mais c'est là une comparaison et non une démonstration.

4. Les énergies étrangères dont il s'agit ici sont celles des agents physiques (voy. p. 34) : électricité, lumière, chaleur; et l'énergie de désagrégation dé-

veloppée par la dissolution (laquelle est une conséquence indirecte de l'énergie calorifique).

5. A quel signe pourrons-nous reconnaître l'intervention des énergies étrangères? C'est ce qu'il convient de dire d'abord.

On la distingue à ce caractère général, que : les énergies étrangères s'exercent seulement pour régler *les conditions d'existence de chaque composé, envisagé isolément*, sans intervenir dans le jeu des réactions chimiques réciproques. Ainsi elles se manifestent dans les conditions où elles provoquent : soit le changement d'état physique (liquéfaction, vaporisation) de quelqu'un des corps en expérience, envisagé isolément; soit sa modification isomérique; soit sa décomposition, totale ou partielle.

6. Le concours d'une énergie de cette espèce est surtout manifeste dans l'étude des *systèmes réversibles;* c'est-à-dire tels que l'état de combinaison des éléments, modifié dans un certain sens par le changement des conditions d'existence du système, puisse être reproduit, lorsqu'on revient, en sens inverse, aux conditions primitives. Un tel système ne saurait résulter du seul jeu des énergies chimiques, lequel s'exerce toujours dans un sens exclusif. Mais il se développe, au contraire, par suite du concours de l'énergie chimique avec une énergie étrangère, celle de la chaleur en particulier.

7. Observons ici que, dans le calcul des quantités de chaleur dégagées par une transformation, on doit envisager, autant que possible, les *corps correspondants* dans le système initial et dans le système final, en les prenant *sous le même état physique* (gazeux, liquide ou solide). Cette manière de procéder (t. Ier, p. 5) offre l'avantage d'écarter sans autre discussion tout un ordre d'énergies étrangères, telles que les énergies consommées dans les changements d'état physique (voy. p. 447).

8. Le principe du travail maximum, tel qu'il vient d'être exposé, est tout à fait général; mais ce principe règle seulement la possibilité des réactions, sans qu'il soit permis d'en conclure leur nécessité. Celle-ci dépend à son tour de certaines conditions qui seront discutées tout à l'heure, conditions fort simples et qui se résument dans le théorème suivant.

THÉORÈME DE LA NÉCESSITÉ DES RÉACTIONS.

Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.

Telles sont les réactions suivantes, qui comprennent des classes entières de phénomènes :

Union des acides et des bases dissous; — Déplacements des corps halogènes, dans leurs composés hydrogénés et métalliques; — Déplacements des métaux dans les dissolutions salines; — Déplacements des acides et des bases insolubles par les acides et les bases solubles, etc.

Dans tous ces cas, la prévision des phénomènes chimiques se trouve ramenée à la notion purement physique et mécanique du travail maximum accompli par les forces moléculaires.

§ 3. — *Division du chapitre.*

J'ai énoncé ces principes généraux, et j'en ai établi la réalité et la signification véritable depuis quinze ans (1), non par des raisonnements *à priori*, mais par la comparaison et la discussion d'une multitude d'expériences. Je vais rappeler quelques-unes des plus décisives, en résumant les phénomènes chimiques fondamentaux. Ce sont :

1° La combinaison;

2° La décomposition;

3° Le changement isomérique;

4° La substitution;

5° La double décomposition;

Nous parlerons d'abord des transformations totales, opérées sur les systèmes dans lesquels aucune énergie étrangère n'intervient.

6° Nous examinerons les équilibres déterminés par le jeu antagoniste des affinités chimiques et des énergies étrangères.

7° Puis nous expliquerons comment certaines actions, consécutives ou préalables, peuvent donner lieu à des absorptions ou à des dégagements de chaleur étrangers au phénomène principal, et qu'il convient de déduire, avant d'appliquer le principe.

8° Nous énumérerons les phénomènes auxiliaires qui déterminent parfois les transformations.

9° Enfin nous terminerons ce chapitre en précisant les conditions sous lesquelles l'accomplissement des réactions chimiques prend un caractère de nécessité. — Ces sujets sont développés dans les pages 424 à 471 du tome II de l'ouvrage.

§ 13. — *Division du cinquième livre.*

Les principes généraux de la statique chimique étant ainsi établis, il convient d'en définir la signification par des applications. Ce sera l'objet des chapitres suivants, dont voici l'objet.

Nous procéderons du simple au composé et nous commencerons par étudier l'action des éléments sur les composés binaires (chapitre II);

Puis les déplacements réciproques des composés binaires, tels que les hydracides purs ou dissous (chapitre III).

Nous passerons de là aux déplacements réciproques des acides en général (chapitre IV);

Au partage d'un alcool entre deux acides (chapitre V);

Aux déplacements réciproques des bases (chapitre VI).

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique*, p. 399 et *passim* (1864). Chez Gauthier-Villars. — *Leçons sur la thermochimie*, professées au Collège de France depuis 1865, publiées en partie dans la *Revue des cours publics*. — *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. VI et XVIII. — Voyez aussi, sur l'historique de la découverte du principe, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXI, p. 304, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, 1873, p. 485.

Les connaissances acquises dans les chapitres précédents nous permettront d'aborder l'étude des doubles décompositions salines, laquelle se déduit, dans presque tous les cas, de la connaissance des réactions de l'eau sur les sels, jointe à celle des déplacements réciproques des acides et des bases, etc. : ce sera l'objet du chapitre VII, qui est le dernier du présent ouvrage.

CHAPITRE II.

ACTION DES ÉLÉMENTS SUR LES COMPOSÉS BINAIRES.

§ 1. — *Énoncé du sujet.*

L'action des éléments sur les composés binaires comprend les questions suivantes, que nous allons examiner tour à tour :

1° Les déplacements réciproques entre les éléments halogènes, unis aux métaux et aux autres éléments ;

2° Les déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes, unis aux métaux proprement dits ;

3° Les déplacements entre l'oxygène et les éléments halogènes, unis aux métalloïdes et aux métaux acidifiables ;

4° Les déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes, unis à l'hydrogène ; étude que complétera celle des actions hydrogénantes exercées par les hydracides ;

5° Les déplacements réciproques entre les métaux ;

6° Les déplacements réciproques entre l'hydrogène et les métaux, dans les composés binaires ;

7° La décomposition des acides étendus par les métaux, avec dégagement d'hydrogène.

Ce sont là les cas les plus simples et les plus nets ; attendu que presque toutes ces réactions se passent au-dessous de la température rouge, voire même au voisinage de la température ordinaire. Quoique les mêmes principes s'appliquent à tous les phénomènes, nous ne croyons pas utile d'aborder l'étude des autres groupes de réactions, parce qu'elle est d'ordinaire plus compliquée. D'ailleurs elle concerne des corps moins connus, qui interviennent moins fréquemment dans les réactions usuelles de la science et de l'industrie, ou bien qui agissent à des températures si hautes, que les données relatives à la stabilité et à la dissociation des composés possibles nous font défaut. Quoi qu'il en soit, les faits connus sont assez nombreux, je le répète, pour qu'on puisse affirmer que toutes les réactions sont régies par les mêmes principes thermiques.

Les sujets précédents se trouvent exposés de la page 474 à la 537 du tome II de l'ouvrage. On y traite ensuite des déplacements réciproques des acides, tant hydracides qu'oxacides (pages 538 à 670), et du partage des alcools entre les acides (pages 671 à 687).

CHAPITRE VI.

DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES BASES.

§ 1. — *Division du sujet.*

Les déplacements réciproques des bases, unies à un même acide dans une dissolution, sont régis par les mêmes principes que les déplacements réciproques des acides. Nous allons examiner les cas généraux qui peuvent se présenter, tels que :

1° L'action réciproque de deux bases solubles, donnant lieu à deux sels solubles;

2° Le déplacement d'une base insoluble par une base soluble, et réciproquement.

§ 2. — *Partage d'un acide entre plusieurs bases solubles dans les dissolutions.*

1. C'est une question souvent agitée que celle du partage des bases et des acides dans les dissolutions. Berthollet, qui posa le premier la question d'une manière générale, admettait que chaque acide (et chaque base) avait dans l'action « une part déterminée par sa capacité de saturation et sa quantité », c'est-à-dire par sa *masse chimique.* A poids égaux, nous dirions aujourd'hui que chaque corps agit en raison inverse de son équivalent ; tandis que si deux bases sont employées sous des poids équivalents, elles prendront chacune la moitié de l'acide antagoniste. Telle est, je crois, la traduction exacte du langage de Berthollet, lequel exclut formellement toute idée d'une affinité élective ou d'un coefficient spécifique (voy. p. 657 de l'ouvrage).

Mais le partage ne peut subsister que si les deux bases et les deux sels qu'elles forment demeurent dissous. Si quelqu'un de ces corps est éliminé, par insolubilité ou volatilité, un nouveau partage se reproduit au sein des liqueurs ; il en résulte une nouvelle élimination, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la totalité du composé éliminable soit sortie du champ de l'action chimique.

Gay-Lussac invoquait le même mécanisme, en se plaçant à un point de vue différent : il admettait, dans la dissolution, une sorte de *pêle-mêle*, d'*équipollence* des bases et des acides uniformément répartis ; les composés qui se manifestent ne prenant naissance qu'au moment où ils sont séparés par insolubilité, cristallisatio nou volatilité.

2. Ce sont ces opinions que j'ai entrepris de soumettre au contrôle des méthodes thermiques, en ce qui touche les bases, comme je l'ai déjà fait pour les acides (pages 689 à 701 du tome II de l'ouvrage).

CHAPITRE VII.

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

§ 1. — *Division du sujet.*

Nous avons étudié dans les chapitres précédents le déplacement d'un acide par un autre acide, et le déplacement d'une base par une autre base. Il nous reste à traiter le cas non moins général où les deux déplacements sont simultanés ; c'est-à-dire le cas où les acides et les bases sont combinés deux à deux, tant avant qu'après la réaction : ce sont les doubles décompositions.

Observons ici que cette distinction entre les déplacements réciproques des acides dans les sels et les doubles décompositions proprement dites est plus apparente que réelle : car les acides dissous peuvent être regardés comme de véritables sels d'hydrogène, comparables aux sels de zinc ou de fer. Mais il est plus commode et plus clair de traiter ces deux cas généraux séparément, en raison de la multitude des phénomènes qui s'y rattachent.

Nous allons donner la théorie des phénomènes de double décomposition, en nous fondant sur les principes déjà exposés et en contrôlant la théorie par les faits observés, dans les conditions suivantes :

1° Réactions opérées entre les corps purs, c'est-à-dire isolés de tout dissolvant.

Réactions opérées en présence de l'eau.

2° Deux sels dissous forment des produits solubles.

3° Deux sels dissous forment un produit insoluble.

4° Un sel dissous réagit sur un sel insoluble.

Nous résumerons les résultats dans un dernier paragraphe (pages 703 à 753 du tome II de l'ouvrage).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous sommes parvenu au terme de notre entreprise, qui était de poser les problèmes et d'assigner les premiers principes d'une science nouvelle, plus générale et plus abstraite que la description individuelle des propriétés, de la fabrication et des transformations des espèces chimiques. Nous avons envisagé les lois mêmes des transformations, et nous avons recherché les causes, c'est-à-dire les conditions prochaines qui les déterminent. Jetons un coup d'œil en arrière, et dressons le tableau des résultats obtenus, afin de marquer l'objet proposé, la marche suivie, les résultats atteints, enfin le but idéal de la nouvelle science.

Dès le début, les affinités ont été définies, et l'on a établi que les quantités de chaleur développées par les actions réciproques des corps simples et composés donnent la mesure des travaux des forces moléculaires. Ces travaux ont été distingués en travaux d'ordre physique et travaux d'ordre chimique : distinc-

tion surtout manifeste dans l'étude des combinaisons gazeuses effectuées sans changement de volume, et même, jusqu'à un certain point, dans l'étude des combinaisons rapportées à l'état solide. Ainsi, les énergies chimiques se trouvent nettement caractérisées et mises en opposition avec les autres énergies naturelles : les unes et les autres obéissent également aux lois de la mécanique rationnelle.

Par là nous avons pu déduire et démontrer d'une manière rigoureuse les règles, énoncées en forme de théorèmes, qui président à la calorimétrie chimique : on veut dire, à la mesure et à la comparaison des quantités de chaleur dégagées dans les phénomènes les plus généraux, tels que les combinaisons, les décompositions et les substitutions; les réactions directes et les réactions indirectes; les actions rapides et les actions lentes; la formation des sels, solides ou dissous; la formation des composés organiques; enfin les métamorphoses de la matière dans les êtres vivants.

Après les règles de la théorie viennent celles de la pratique : en conséquence, nous avons présenté la description des méthodes expérimentales, et la figure des appareils à l'aide desquels on mesure la chaleur dégagée, dans ces conditions multiples que la variété indéfinie des réactions oblige à examiner.

Les règles théoriques et pratiques de la calorimétrie ont servi à calculer les nombres contenus dans une centaine de tableaux, qui renferment les chaleurs de combinaison des éléments et des corps composés, les chaleurs relatives aux changements d'état (fusion, vaporisation, dissolution), les chaleurs spécifiques des corps gazeux, liquides, solides et dissous, etc. : vaste ensemble au sein duquel les travaux de plusieurs générations de physiciens et de chimistes se trouvent pour la première fois réunis et coordonnés en un système commun. Nous avons exécuté ce long et pénible travail en vue de la mesure précise des affinités; ou, pour mieux dire, en vue de la prévision des actions réciproques que les corps exercent les uns sur les autres.

Voilà le problème qui se présente maintenant à nous.

Ce problème se partage lui-même en deux autres, à savoir, l'étude de la combinaison et de la décomposition, envisagées en soi : c'est la dynamique chimique; et l'étude de l'état final qui résulte des actions réciproques entre les corps simples et composés : c'est la statique chimique.

On a présenté d'abord une exposition générale des faits connus relativement à la combinaison et à la décomposition chimiques, en définissant le jeu contraire des énergies calorifiques, électriques, lumineuses, qui déterminent les phénomènes. Les conditions qui président à l'existence et à la stabilité des combinaisons étant ainsi spécifiées pour chaque corps traité séparément, nous avons cru le moment venu d'examiner les conditions qui président aux actions réciproques.

C'est ici le résultat fondamental du présent ouvrage. En effet, nous avons réussi à découvrir un principe nouveau de mécanique chimique, à l'aide duquel les actions réciproques des corps peuvent être prévues avec certitude, dès que l'on sait les conditions propres de l'existence de chacun d'eux envisagé isolément. Le principe du travail maximum, aussi simple que facile à comprendre, ramène tout à une double connaissance : celle de la chaleur dégagée par les transforma-

tions, laquelle se calcule sans peine au moyen des tableaux numériques précédents, et celle de la stabilité propre de chaque composé.

Nous avons énoncé le principe et nous l'avons démontré expérimentalement, par la discussion des phénomènes généraux de la chimie; puis nous en avons développé l'application aux actions réciproques des principaux groupes de substances: telles que les actions entre les éléments et les composés binaires, les déplacements réciproques des composés binaires, et spécialement des hydracides opposés entre eux et avec l'eau; les déplacements réciproques des acides entre eux dans les composés salins; enfin, les doubles décompositions salines.

Le tableau général des actions chimiques des corps, pris sous leurs divers états, gazeux, liquide, solide, dissous, a été ainsi présenté d'une manière générale et réduit à une règle unique de statique moléculaire. Non seulement cette règle fournit des données nouvelles et fécondes pour la théorie, aussi bien que pour les applications; mais la figure même de la chimie et la forme de ses enseignements se trouvent par là changées.

Telle est la destinée de toute connaissance humaine. Nulle œuvre théorique n'est définitive; les principes de nos connaissances se transforment, et les points de vue se renouvellent par une incessante évolution.

La chimie des espèces, des séries et des constructions symboliques, qui a formé jusqu'ici presque toute la science, se trouvera désormais, sinon écartée, — nulle science véritable ne peut ainsi disparaître du domaine de l'esprit humain, — du moins rejetée sur le second plan par la chimie plus générale des forces et des mécanismes: c'est celle-ci qui doit dominer celle-là, car elle lui fournit les règles et la mesure de ses actions.

La matière multiforme dont la chimie étudie la diversité obéit aux lois d'une mécanique commune, et qui est la même pour les particules invisibles des cristaux et des cellules que pour les organes sensibles des machines proprement dites. Au point de vue mécanique, deux données fondamentales caractérisent cette diversité en apparence indéfinie des substances chimiques, savoir : la masse des particules élémentaires c'est-à-dire leur équivalent, et la nature de leurs mouvements. La connaissance de ces deux données doit suffire pour tout expliquer. Voilà ce qui justifie l'importance actuelle, et plus encore l'importance future de la thermochimie, science qui mesure les travaux des forces mises en jeu dans les actions moléculaires.

Certes, je ne me dissimule pas les lacunes et les imperfections de l'œuvre que j'ai tentée; mais cette œuvre, si limitée qu'elle soit, n'en représente pas moins un premier pas dans la voie nouvelle, que tous sont invités à agrandir et à pousser plus avant, jusqu'à ce que la science chimique entière ait été transformée. Le but est d'autant plus haut que, par une telle évolution, la chimie tend à sortir de l'ordre des sciences descriptives, pour rattacher ses principes et ses problèmes à ceux des sciences purement physiques et mécaniques. Elle se rapproche ainsi de plus en plus de cette conception idéale, poursuivie depuis tant d'années par les efforts des savants et des philosophes, et dans laquelle toutes les spéculations et toutes les découvertes concourent vers l'unité de la loi universelle des mouvements et des forces naturelles.

ÉTUDES

SUR LES

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

PAR M. Georges LEMOINE

INTRODUCTION

1. — Je me propose, dans cette étude, d'exposer l'ensemble de nos connaissances sur les questions d'équilibres qui se retrouvent aujourd'hui dans toutes les parties de la chimie.

Les enseignements de l'expérience, qui résultent de nombreuses recherches entreprises à des points de vue très différents, forment et resteront toujours la base essentielle de cette branche de notre science. Ils ont été fournis, non seulement par l'étude des faits généraux, mais encore par des déterminations numériques, effectuées avec cette précision que la chimie tend aujourd'hu de plus en plus à emprunter à la physique.

Grâce au nombre croissant de ces données numériques, diverses études théoriques ont pu progressivement se développer. Faites en partant de considérations différentes, elles pourront être regardées par certains esprits comme de simples essais dans une voie nouvelle. Néanmoins, elles se recommandent par le but commun qu'elles poursuivent : l'application des procédés mathématiques à l'interprétation des résultats numériques donnés par l'observation.

Montrer comment en chimie l'expérience et la théorie peuvent se prêter un mutuel appui dans des recherches nouvelles, tel est l'esprit de cette étude. Elle formera une revue d'ensemble de l'état actuel de la science sur une série de

questions qui ont été l'objet de recherches très variées et auxquelles j'ai consacré moi-même une grande partie de mes travaux.

Une première partie renferme l'étude détaillée des faits de l'expérience.

Une deuxième partie résume les lois générales données par l'observation, et cherche à les interpréter sans l'intervention des procédés mathématiques.

La troisième et la quatrième partie comprennent l'exposé des théories par lesquelles on a cherché à suivre les détails numériques des phénomènes, soit en se fondant sur l'étude de la vitesse des réactions, soit en s'appuyant sur la théorie mécanique de la chaleur.

PREMIÈRE PARTIE

FAITS D'EXPÉRIENCES

NOTIONS GÉNÉRALES

2. — Un grand nombre de réactions, en chimie minérale et en chimie organique, ne sont que partielles. Un système de corps étant maintenus en présence à une température constante, il arrive souvent, quelque prolongé que soit le contact, qu'une portion reste à l'état de liberté tandis qu'une autre portion passe à l'état de combinaison.

L'expérience a montré que toutes ces réactions partielles sont caractérisées par une *limite*, la même quel que soit le point de départ, pourvu que les conditions de température et de pression restent les mêmes. Prenons par exemple de l'acide iodhydrique gazeux chauffé à 440 degrés dans un espace clos et limité, porté tout entier à la même température ; la décomposition se produira jusqu'à ce que les 24 pour 100 de la masse aient été amenés à l'état de simple mélange ; partons au contraire d'un mélange d'hydrogène et d'iode gazeux placés dans les mêmes conditions : leur combinaison se produira jusqu'à ce que les 24 pour 100 de la masse seulement restent à l'état de mélange.

I. — Ces réactions partielles et limitées se retrouvent pour les corps les plus divers de la chimie minérale et de la chimie organique. Pour faire voir à combien de phénomènes elles s'appliquent, citons dès maintenant quelques exemples aujourd'hui classiques : ils rappelleront comment nos connaissances actuelles se sont successivement établies.

La production de l'ozone par l'électrisation de l'oxygène est une réaction limitée puisqu'elle ne s'accroît plus au bout d'un certain temps d'électrisation. (MM. Fremy et Edm. Becquerel, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXV, année 1852.)

La production des éthers par l'action directe, en vase clos, d'un alcool sur un acide, est également une réaction partielle : M. Berthelot, associé pour une partie avec M. Péan de Saint-Gilles, a fait de ces phénomènes une étude numérique complète qui est un véritable modèle. (*Annales de chimie et de physique*, tomes LXV et LXVI, année 1862 ; tome LXVIII, année 1863.)

La dissociation, découverte par M. H. Sainte-Claire Deville et étudiée avec lui

par ses élèves, est assez importante pour constituer aujourd'hui à elle seule un chapitre entier de la chimie. (*Leçons faites à la Société chimique de Paris* par M. H. Sainte-Claire Deville les 18 mars et 1er avril 1864, 28 février et 6 mars 1867; *Encyclopédie chimique*, article de M. Ditte.) Elle fait partie de cette même classe de réactions dont nous essayons ici de faire une étude d'ensemble. M. Debray, dans son étude de la dissociation du carbonate de chaux, a établi l'une des lois numériques les plus importantes de ce genre de phénomènes. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 18 mars 1867.)

Les transformations allotropiques des corps simples ou composés sont encore très souvent des réactions partielles: j'ai émis en 1867 l'idée de ce rapprochement. (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 16 juillet 1867, tome VIII, pages 71-74.) Je l'ai démontré expérimentalement pour le phosphore; MM. Troost et Hautefeuille, pour le cyanogène et l'acide cyanique.

Les modifications qu'éprouvent les carbures d'hydrogène dans différentes circonstances soit en agissant les uns sur les autres, soit en se transformant par l'action de la chaleur ou de l'électricité, donnent encore, d'après les recherches de M. Berthelot, de nombreux exemples de ces mêmes réactions.

II. — Dans tous ces phénomènes si différents, la *limite* observée résulte d'un *équilibre* entre deux réactions inverses. Cette simple considération, indiquée par M. Pfaundler dès 1867, explique très nettement les lois des phénomènes : c'est ce que j'ai cherché à montrer en détail pour la transformation du phosphore et pour la dissociation de l'acide iodhydrique : c'est précisément cette idée qui permet de rapprocher la dissociation de toutes les autres réactions limitées. Nous reviendrons sur le mode de production de cet équilibre. Pour en faire concevoir la nécessité, comparons seulement ici la décomposition du carbonate de chaux à celle du carbonate de plomb ; en les effectuant en vases clos, on trouve que la première est limitée, la seconde illimitée : c'est que la chaux et l'acide carbonique jouissent encore de la propriété de s'unir à la température même où a lieu la décomposition du carbonate de chaux: au contraire l'oxyde de plomb ne s'unit plus à l'acide carbonique à la température où a lieu la décomposition du carbonate de plomb. La *dissociation* du carbonate de chaux résulte de l'équilibre qui se produit entre deux tendances inverses : l'une à la décomposition, due à la chaleur : l'autre à la combinaison, due à l'affinité chimique, en désignant sous ce nom l'ensemble des causes qui tendent à réunir des atomes différents.

III. — Les équilibres chimiques peuvent du reste résulter de causes antagonistes très différentes. Dans l'exemple que nous venons de prendre, et dans tous les autres phénomènes de dissociation, l'équilibre s'établit entre la chaleur et l'affinité chimique. Dans la formation de l'ozone, en électrisant de l'oxygène, l'équilibre se produit entre l'action de l'électricité et la destruction que la chaleur exerce sur l'ozone. Dans l'éthérification, l'équilibre a lieu entre deux actions chimiques distinctes ; l'alcool et l'acide tendent à s'unir, mais l'eau tend à décomposer l'éther produit. De là, des divisions toutes naturelles dans l'étude des réactions limitées par la réaction inverse. Remarquons cependant dès maintenant

que toujours l'une de ces réactions se fait avec dégagement de chaleur : elle est *exothermique*, tandis que l'autre se fait avec absorption de chaleur, elle est *endothermique*.

IV. — Quelles sont les lois de ces divers équilibres? Comment la limite varie-t-elle avec la température, avec la presssion, avec l'excès de l'un des corps mis en présence?

C'est là ce que nous allons rechercher par l'expérience, en résumant les travaux, très nombreux déjà, faits sur ces questions.

A cet égard, une distinction capitale doit être faite dès le début. Les systèmes que l'on considère peuvent être homogènes ou non homogènes. Dans les systèmes homogènes, les produits de décomposition et les corps primitifs demeurent à l'état de mélange intime soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide, pendant toute la durée de l'expérience : c'est ce qui arrive pour l'acide iodhydrique gazeux qui à 440 degrés par exemple se dédouble partiellement en hydrogène et en iode gazeux. Au contraire, dans les systèmes hétérogènes, les produits se séparent en tout ou en partie des corps primitifs, les uns étant gazeux et les autres solides ou liquides : c'est ce qui arrive pour le carbonate de chaux solide qui à une température élevée se dédouble en chaux solide et en acide carbonique gazeux. Les lois de l'équilibre sont particulièrement importantes à étudier pour les systèmes homogènes parce que là seulement il y a contact parfait et incessant des particules sans qu'aucune complication secondaire les écarte du champ de l'action chimique.

V. — Enfin la *vitesse de la réaction* est un des côtés du phénomène dont l'expérience apprend à tenir grand compte. Beaucoup de réactions s'accomplissent dans un temps tellement court qu'elles paraissent instantanées : ce sont précisément les plus énergiques et par conséquent celles que les chimistes ont étudiées tout d'abord avec le plus de soin. Les phénomènes de dissociation présentent souvent ce caractère, et on y a négligé d'abord d'étudier l'influence du temps dont M. Berthelot avait montré, dès 1862, à propos de l'éthérification, tout l'intérêt. Ce n'est pas cependant en chimie organique seulement qu'il faut tenir compte du temps et de la vitesse des réactions : mes expériences sur le phosphore et sur l'acide iodhydrique ont montré qu'en chimie minérale cette étude n'est pas moins importante.

On a rappelé avec grande raison que, par lui-même, le temps n'est pas une cause. Il n'en est pas moins vrai que la mécanique tout entière est fondée sur la considération du temps et des vitesses ; il est donc nécessaire d'introduire des considérations du même genre en chimie, aujourd'hui surtout où l'on tend à faire rentrer les phénomènes qu'elle étudie dans les lois générales de la mécanique. M. Henri Sainte-Claire Deville a dit très justement : « Comme on ne peut communiquer à un corps une vitesse finie que dans un temps fini, de même la combinaison exigera toujours pour se produire un temps plus ou moins long, mais toujours fini. » (M. H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1870, 1er semestre, page 1204, et *Leçons sur la Dissociation professées à la Société chimique* en 1864, page 277.) En d'autres

termes, comme l'a dit M. Berthelot, « le temps est nécessaire pour l'accomplissement des réactions chimiques, de même que pour tous les autres phénomènes mécaniques ». (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, octobre 1869, page 142.)

Ces idées conduisent, pour les questions d'équilibre chimique, à étudier non pas seulement les lois de la limite, mais la marche progressive du phénomène ; en examinant la vitesse de la réaction jusqu'au moment où la limite est atteinte, on arrive à se rendre compte de la manière dont cette limite se produit.

Ces considérations expliquent la division qui sera suivie dans cette première partie, consacrée tout entière aux études expérimentales. Nous y réunirons successivement les différentes données de l'expérience :

1° Pour les équilibres qui se produisent entre la chaleur et l'affinité chimique et qui seuls méritent, à proprement parler, le nom de dissociation ;

2° Pour les équilibres dus à l'antagonisme de deux réactions chimiques ;

3° Pour les équilibres électriques.

Pour chacune de ces catégories, nous examinerons séparément les systèmes homogènes et les systèmes hétérogènes.

Nous verrons dans la deuxième partie comment les résultats obtenus peuvent se résumer par de grandes lois très simples et s'interpréter par une même idée générale.

Cet exposé sera du reste un simple résumé ; le détail des faits et des procédés d'expérience trouvera sa place dans l'*Encyclopédie chimique*, à chaque corps particulier, étudié séparément.

CHAPITRE PREMIER

Équilibres entre la chaleur et l'affinité chimique.

3. — Les équilibres produits entre la chaleur et l'affinité chimique constituent les phénomènes de *dissociation*. Ils s'appliquent à tous les cas où un composé binaire AB se dédouble partiellement en ses deux éléments A et B.

C'est à M. Henri Sainte-Claire Deville qu'appartient l'honneur d'avoir introduit dans la science la notion de la dissociation, c'est-à-dire de la décomposition *incomplète* que les corps composés peuvent subir sous l'action de la chaleur *quand ils sont maintenus en présence des produits de leur décomposition*. Il a comparé, dès le principe, la dissociation à la volatilisation des liquides, les changements d'état chimique des corps à leurs changements d'état physique. Ses expériences ont porté principalement sur les substances que l'on croyait jusque-là les plus stables, telles que l'eau, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, l'oxyde de carbone. Elles ont montré qu'à des températures extrêmement élevées, ces corps éprouvent une décomposition partielle et limitée. Si dans les conditions habituelles de nos expériences cette réaction reste inaperçue, c'est que les produits de la décomposition avant de pouvoir être recueillis séparés, passent par une série de températures intermédiaires où la combinaison se reforme.

Les belles expériences, aujourd'hui classiques, de M. Henri Sainte-Claire Deville ont été résumées par lui-même dans deux leçons faites en 1864 à la Société chimique de Paris. Elles ont été développées dans une autre partie de l'*Encyclopédie chimique*, par M. Ditte. Dans ce qui suit, nous les supposerons donc connues et nous nous attacherons seulement aux déterminations numériques qui ont successivement complété ces premières découvertes fondamentales.

Les phénomènes de transformation allotropique de différents corps se trouvant aujourd'hui rapprochés de la dissociation, c'est par eux que nous commencerons cette étude; c'est en effet le phénomène chimique le plus simple qu'on puisse concevoir, puisqu'il porte sur des molécules identiques.

§ 1. — TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES : SYSTÈMES NON HOMOGÈNES

4. — La combinaison de deux corps simples se distingue avant tout de leur mélange par la quantité de chaleur dégagée, au même titre qu'une vapeur et un liquide diffèrent entre eux par la chaleur latente de volatilisation. De même, ce qui distingue surtout deux états allotropiques d'un corps, c'est la chaleur dégagée

ou absorbée dans leur transformation. On est ainsi conduit à comparer la transformation allotropique aux phénomènes de dissociation, et par conséquent aux phénomènes de volatilisation. C'est ce que j'ai fait dès 1867 (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 19 juillet 1867, t. VIII, p. 71 à 74); à cette époque, cette idée, complètement admise aujourd'hui, était absolument neuve; M. Hittorf, à la suite d'expériences exactes, mais pas assez prolongées, avait affirmé en 1865 que la limite de la transformation, effectuée en vase clos, est différente suivant qu'on part du phosphore ordinaire ou du phosphore rouge. Depuis, en 1868 seulement, MM. Troost et Hautefeuille ont publié leurs recherches sur l'acide cyanique et le paracyanogène.

Lorsqu'un corps solide passe à un état allotropique gazeux, sa transformation est limitée par une certaine tension de vapeur propre à chaque température, lorsque cette transformation s'opère en vase clos. Cette loi générale est la même que celle du phénomène physique de la volatilisation des liquides : elle va se dégager de toutes les expériences particulières.

5. Phosphore. — (M. Hittorf: *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, année 1865. M. G. Lemoine : *Annales de chimie et de physique*, année 1871, 4e série, t. XXIV. MM. Troost et Hautefeuille : *Annales scientifiques* de l'École normale, année 1873, et *Annales de chimie et de physique*, année 1874, t. II. Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont confirmé et étendu celles de M. G. Lemoine).

Les lois numériques de la transformation allotropique du phosphore ont été étudiées successivement : par M. Hittorf, dont les conclusions étaient erronées, quoique ses déterminations fussent exactes; par M. G. Lemoine; enfin par MM. Troost et Hautefeuille.

On sait, depuis les recherches de Schrœtter, que le phosphore ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone, peut se changer par la seule action de la chaleur en phosphore rouge, insoluble dans le sulfure de carbone; celui-ci, chauffé au delà de 260 degrés, se transforme à son tour en phosphore ordinaire. Si l'on opère ces réactions dans un vase clos porté tout entier à une même température, on constate que l'on peut produire à volonté les deux transformations inverses; si l'on part du phosphore rouge, on a du phosphore ordinaire; si l'on part du phosphore ordinaire, on a du phosphore rouge.

I. — L'expérience montre tout d'abord que ces deux réactions partielles se font jusqu'à une même *limite*. Cette limite peut être exprimée par la tension de vapeur du phosphore ordinaire formé ou persistant, car les poids de ce phosphore ordinaire sont proportionnels aux volumes de l'espace où la vapeur peut se répandre. Pour arriver à cette identité de limite, il faut la plupart du temps prolonger l'expérience pendant de longues heures, car la transformation est loin d'être instantanée. C'est par suite de cette circonstance que M. Hittorf, en 1865, avait cru pouvoir conclure que les résultats sont différents suivant qu'on part du phosphore rouge ou du phosphore ordinaire : ses déterminations numériques étaient exactes, mais elles n'avaient pas atteint la véritable limite du phénomène. J'ai démontré par des expériences multipliées l'identité des deux limites

(M. G. Lemoine, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 25 septembre et 2 octobre 1871) : à la température de 440 degrés, la limite correspond à une tension de vapeur de $1^{atm},75$, soit un poids de $3^{gr},6$ de phosphore ordinaire par litre.

II. — Cette limite croît rapidement avec la température. C'est ce qui résulte des expériences faites en 1865 par M. Hittorf, pourvu qu'elles soient convenablement interprétées (M. Hittorf, *Annales de Poggendorf*, t. CXXVI, année 1865, et M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, 4e série, t. XXIV, p. 129, et année 1872, 4e série, t. XXVII, p. 345.) C'est ce que montrent plus en détail les déterminations faites en 1873 par MM. Troost et Hautefeuille. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 13 et 27 janvier 1873, *Annales scientifiques de l'École normale*, année 1873, et *Annales de chimie et de physique*, année 1874, t. II, page 145.)

Voici les nombres qu'ils ont obtenus et qui confirment les déterminations antérieures (1). Nous y mettons en regard les tensions de transformation qui forment la limite définitive du phénomène et les tensions de vaporisation du phosphore ordinaire données par M. Troost et Hautefeuille d'après l'étude de ce qui se passe dans les premiers moments de l'expérience :

Températures. —	Tensions de vapeur phosphore ordinaire tant la transformation allotropique.	Tensions maxima d'abord produites par la vaporisation du phosphore ordinaire.
degrés.	atm.	atm.
360	0,1	3,2
440	1.75	7,5
487	6,8	»
494	»	18,0
503	»	21,9
510	10,8	»
511	»	26,2
531	16,0	»
550	31.0	»
577	56,0	»

On voit par analogie que vers 260 degrés, la transformation doit être à peu près complète.

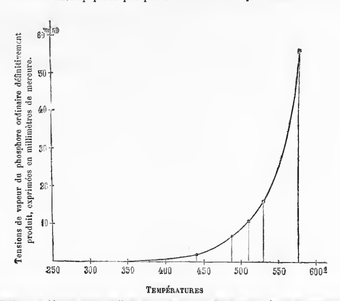
Il est presque inutile de faire remarquer que lorsque la quantité de phosphore ordinaire dont on part est au-dessous de la limite, il n'y a pas de phosphore rouge formé; c'est ainsi qu'un liquide se vaporise tout entier quand il n'est pas en quantité suffisante pour établir la force élastique maximum de sa vapeur. Par exemple, à la température de 440°, je n'ai pas observé la moindre formation de phosphore rouge en chauffant pendant huit heures $1^{gr},42$ de phosphore ordinaire dans un ballon de $500^{cc},2$, soit $2^{gr},85$ pour un litre.

(1) Les tensions données par MM. Troost et Hautefeuille, en 1873, correspondent pour 440 degrés à $3^{gr},7$ de phosphore par litre : j'avais trouvé en 1871, de 3,6 à 3,7. (*Annales de chimie et de physique*, année 1871, t. XXIV.) A 350 degrés, ils ont trouvé $1^{gr},4$; en interprétant certaines expériences de M. Hittorf, j'avais annoncé 1,2. (*Annales de chimie et de physique*, 1872, t. XXVII, p. 345.)

III. — La *vitesse* de la transformation est un côté de l'expérience dont on ne saurait faire abstraction, car la limite n'est point ici atteinte instantanément comme dans la plupart des phénomènes de dissociation. La vitesse de la réaction varie à la fois avec la température et avec la quantité de matière employée.

A mesure que la température augmente, la transformation devient plus rapide, c'est-à-dire qu'on met de moins en moins de temps pour atteindre la limite. Supposons par exemple qu'on parte de 20 grammes de phosphore par litre ; vers 530 degrés, l'équilibre se produira au bout d'une demi-heure environ ; vers 440 degrés, il faudra quelques heures ; vers 260 degrés, il faudrait plusieurs jours. Ainsi aux températures généralement employées pour fabriquer le phos-

Fig. 1. — Courbe représentant les tensions de phosphore ordinaire qui limitent la transformation allotropique du phosphore à différentes températures.



Échelles : 1 millimètre pour 1 millimètre de tension, et 0mm,2 pour 1 degré de température.

phore rouge, c'est-à-dire entre 260 degrés et 300 degrés, la transformation du phosphore ordinaire est sensiblement complète, mais elle demande un temps assez considérable.

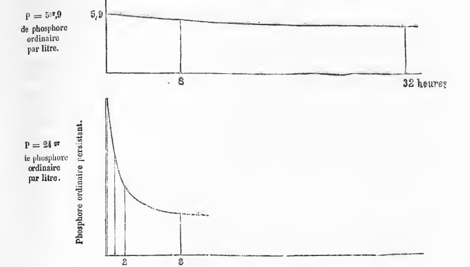
La vitesse de la transformation dépend également de la quantité de matière dont on part. Supposons pour rendre les expériences comparables qu'on parte de quantités de phosphore ordinaire assez faibles pour qu'au début la totalité passe à l'état de vapeur. On trouve que la transformation est très rapide dès qu'il s'agit de quantités un peu considérables ; au contraire pour de petites quantités elle progresse avec une telle lenteur qu'il devient très difficile de constater la limite. Voici par exemple, pour la température de 440 degrés, les quantités de phosphore ordinaire persistant au bout d'un certain nombre d'heures lors-

qu'on part de différentes quantités de phosphore ordinaire, pour un espace de un litre :

Phosphore ordinaire introduit par litre.	Quantités de phosphore ordinaire persistant à 440° au bout de : 5 min.	3/4 h.	2 h.	8 h.	17 h.	24 h.	32 h.	41 heures.
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
2,9 (M. Lemoine)....	»	»	»	2,9	»	»	»	»
5,9 Id.	»	»	»	5,3	»	»	4,9	4,7
16,0 Id.	»	»	»	5,0	»	»	»	»
24,0 (M. Hittorf).....	15,5	11,1	7,0	4,4	»	»	»	»
30,5 (M. Lemoine)....	»	»	5,4	4,0	3,7	3,6	»	»

La limite commune est $3^{gr},6$.

FIG. 2. — Courbes représentant les poids de phosphore ordinaire persistant au bout de différents temps, pour un même poids P de phosphore ordinaire introduit.



P = 30gr de phosphore ordinaire par litre.

2 8 17 24 32 heures

ÉCHELLES : 2 1/2 millimètres pour 1 heure et 2 1/2 millimètres pour 1 gramme.

On peut se rendre compte de ces mêmes différences en calculant, d'après les données précédentes, la quantité moyenne de phosphore rouge produit en une heure :

Phosphore ordinaire introduit par litre.	Phosphore rouge formé en une heure à 440 degrés. Temps de 0 à 2 heures.	de 2 à 8 heures.	de 8 à 32 heures.
gr.	gr.		gr.
5,9............	← 0,075 →		0,015
30,0...	12,30	0,233	0,015

Les expériences faites en partant du phosphore rouge conduisent à des résultats semblables : lorsqu'on part de 30, 100 et surtout 1000 grammes de phosphore rouge par litre, on arrive très vite à la quantité maximum de phosphore ordinaire qui peut se produire dans l'espace où la vapeur se répand.

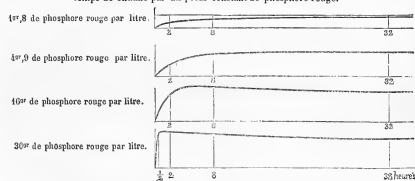
Ces faits se comprennent facilement, si l'on réfléchit que dans cette transformation, chaque particule doit agir en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe pour les autres. Considérons par exemple le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire ; il a lieu avec absorption de chaleur, et cette quantité de chaleur ne laisse pas que d'être considérable. Pour que la transformation se produise, il faut donc que les particules de phosphore rouge absorbent et utilisent la chaleur que la source fait circuler autour d'elles. Dès lors, pour obtenir en très peu de temps une quantité de phosphore ordinaire très notable, il faut prendre une masse considérable.

IV. — En partant du phosphore rouge pour le changer en phosphore ordinaire, M. G. Lemoine, et après lui, MM. Troost et Hautefeuille, ont constaté une circonstance particulière qui complique le phénomène et dont on a donné différentes explications. Lorsqu'on chauffe longtemps des quantités un peu grandes de phosphore rouge, la quantité de phosphore ordinaire d'abord formé diminue. Cette diminution ne se produit que jusqu'à une certaine limite qui est la limite véritable et *définitive* du phénomène, car elle est sensiblement la même que celle qu'on obtient en prenant le phosphore ordinaire comme point de départ.

Voici pour la température de 440 degrés, les nombres qui expriment ce fait singulier ; nous y joignons leur représentation graphique.

Phosphore rouge employé par litre.	Quantités de phosphore ordinaire produit au bout de : 1/2 h.	2 h.	8 h.	23 h.	32 h.	39 h.	47 h.	83 h.
		gr.	gr.			gr.		
1,8	»	0,80	1,33	»	»	1,7	»	»
4,9	»	1,62	2,9	»	»	3,3	»	3,32
16	»	3,67	4,6	»	4,0	»	»	»
30	4,54	4,75	4,4	3,9	3,74	»	3,72	»
100	»	»	4,2	»	»	»	»	»
1000	»	»	3,5?	»	»	»	»	»

Fig. 3.— Courbes représentant les poids de phosphore ordinaire produits au bout de différents temps de chauffe par un poids constant de phosphore rouge.



Échelles : 2 millimètres 1/2 pour une heure et 2 millimètres pour 1 gramme.

MM. Troost et Hautefeuille ont vérifié l'existence de cette particularité pour d'autres températures, mais ils la rattachent aux différentes variétés qu'ils admettent pour le phosphore rouge suivant la température de sa préparation. Voici comment ils s'expriment à cet égard (*Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome II, page 155) :

« Le phosphore rouge, chauffé à une température inférieure à celle où il a été produit, émet des vapeurs avec d'autant plus de lenteur qu'il a été préparé à une température plus élevée, et la tension de vapeur émise croît lentement pour atteindre, sans jamais la dépasser, la tension de transformation.

» Si au contraire, le phosphore rouge a été préparé à une température inférieure à celle à laquelle on le soumet ensuite, il se produit un phénomène analogue à celui qu'on observe avec le phosphore ordinaire ; la vapeur émise acquiert rapidement une tension supérieure à la tension de transformation correspondant à la nouvelle température ; puis cette tension décroît, comme dans le cas du phosphore blanc, pour prendre finalement une valeur minimum qui est celle de la tension de transformation. Chaque variété de phosphore rouge présente donc lorsqu'on la chauffe à une température supérieure à celle à laquelle elle a été produite, une espèce de tension maximum toujours inférieure à celle du phosphore blanc.

» Ce phénomène général, qui tient à ce que les diverses variétés de phosphore rouge retiennent d'autant plus la chaleur latente qu'elles ont été préparées à plus basse température, comprend celui qu'a observé M. Lemoine en chauffant à 440 degrés du phosphore rouge du commerce et qu'il désigne sous le nom de *perturbation* en cherchant à l'expliquer par l'hypothèse d'un empâtement particulier qui se produirait à la longue. »

La distinction que MM. Troost et Hautefeuille établissent entre différentes variétés de phosphore rouge, a été confirmée par eux d'après l'étude des densités et des chaleurs de combustion. L'aspect même du phosphore rouge dépend de la température la plus élevée à laquelle il a été soumis : préparé à 265 degrés, il se présente en masse d'un rouge magnifique, à cassure vitreuse rappelant celle du réalgar par son éclat. Le phosphore rouge obtenu à 440 degrés est orangé : sa cassure est terne et grenue : au-dessus de 500 degrés, il reprend de la compacité et a une couleur violacée très vive. M. Hittorf avait déjà fait des observations du même genre à propos du phosphore rouge cristallisé, qu'il avait le premier préparé et qui d'après ses expériences, se transforme en phosphore ordinaire beaucoup plus lentement que le phosphore rouge du commerce. (*Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, année 1865 ; voir également *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXIV, page 197-202.)

Ces distinctions ne doivent pas empêcher de tenir compte d'une autre influence incontestable. Il s'agit surtout du changement que le phosphore rouge subit dans son état de division à mesure que la transformation s'effectue : on l'avait pris à l'état de poudre mobile : pour peu que l'expérience soit prolongée, on le retrouve à l'état de masses compactes qui peuvent même acquérir une extrême dureté. La production d'un premier maximum instable se retrouverait ainsi en éliminant l'influence de la température à laquelle a été préparé le phosphore rouge, c'est-à-dire en partant de phosphore rouge obtenu à 440 de-

grés, puis pulvérisé ensuite, et en le chauffant de nouveau à cette même température (1).

Les faits, sur lesquels tout le monde est d'accord, me semblent donc corroborer l'interprétation que j'avais donnée dès 1871 de ce phénomène. Dans la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, l'équilibre provient certainement de l'existence simultanée de deux actions inverses : l'une accompagne et limite nécessairement l'autre. Le maximum d'abord atteint correspondrait à un équilibre définitif s'il n'était rendu instable par une circonstance spéciale, par un véritable changement d'état des surfaces. Le phosphore ordinaire se condensant entre les particules de phosphore rouge et se changeant lui-même en cet état allotropique cimente ces particules entre elles. Le phosphore rouge, ainsi aggloméré, se prête moins facilement tant à l'absorption de la chaleur qu'à l'émission du phosphore ordinaire. Les circonstances propres à constituer un équilibre mobile ayant changé, la limite du phénomène change également jusqu'à ce que le phosphore rouge de nouvelle formation soit en quantité suffisante ; elle devient à peu près la même que dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire, car dans ce cas le phosphore rouge formé est tout de suite extrêmement compacte.

Cette explication me semble démontrée tout d'abord par le changement d'aspect de la matière. On part de phosphore rouge à l'état de poudre mobile ; il passe à l'état de masse compacte ; s'il a été préparé à une température différente, il se trouve ramené à la variété allotropique spéciale qui correspond à la température de l'expérience.

En outre, la limite provisoire qui se produit d'abord ne croît pas indéfiniment avec la quantité de matière employée, mais elle s'établit d'autant plus vite qu'on part de masses plus grandes ; c'est qu'elle tient à la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge ; or le phosphore ordinaire qui se produit tout d'abord aux dépens du phosphore rouge primitif, atteint une tension donnée d'autant plus rapidement qu'on part de masses plus grandes.

V. — A cette même question se rattache celle de savoir si le phosphore rouge se vaporise avant de se transformer en phosphore ordinaire. M. Moutier est arrivé à cette conclusion en cherchant à établir d'après ses études théoriques de thermodynamique, qu'un même corps, pris à l'état solide ou à l'état liquide, doit émettre des vapeurs dont les tensions sont différentes. (*Annales de chimie et de physique*, année 1874, 5e série, t. I, page 343 ; *Bulletin de la Société philomatique*, année 1878, t. II, page 247 ; *Revue scientifique*, 2 octobre 1880.) Suivant nous, cette hypothèse que le phosphore rouge se vaporise ne peut être admise qu'à la condition que les deux phénomènes, l'un physique de vaporisation, l'autre chimique de transformation, soient absolument concomitants.

(1) Je rappellerai à cet égard qu'en recueillant le résidu d'une transformation partielle à 440 degrés et en le chauffant de nouveau pendant huit heures à cette température, j'ai obtenu les mêmes nombres qu'en partant du phosphore rouge du commerce purifié primitivement employé. (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXIV, pages 152-153.) Cela semble indiquer que dans les conditions de ces expériences, le phosphore rouge avait acquis au bout de huit heures à très peu près les caractères du phosphore rouge qui serait directement préparé à la température de 440°.

En effet, le phosphore rouge autant qu'on peut le constater par l'expérience, ne se vaporise pas : il se transforme. Les vapeurs qu'il donne ne se produisent qu'avec une excessive lenteur ; par exemple quand on cherche à distiller du phosphore rouge à 440 degrés dans un tube communiquant à la pression atmosphérique, avec un appareil de condensation, il faut plus de trois heures pour distiller le tiers de la substance, et les deux tiers demeurent inaltérés. D'ailleurs la vapeur produite est identique à la vapeur de phosphore ordinaire ; soumise à un refroidissement brusque, elle ne donne que du phosphore ordinaire. Enfin, j'ai montré qu'elle a la même densité de vapeur (*Annales de chimie et de physique, année* 1871, 4e *série, t.* XXIV, § IV, page 168.)

VI. — La transformation du phosphore rouge peut encore être étudiée en présence d'un appareil de condensation, au lieu de l'opérer dans un espace porté tout entier à la même température. On constate alors que le phosphore ordinaire se produit beaucoup plus rapidement au commencement de l'expérience : d'ailleurs, la distillation est toujours d'une extrême lenteur. C'est ce que montrent les nombres suivants :

Durée de la température de 440° — Heures.	Volume du ballon — Centimètres cubes.	NOMBRES — DE L'EXPÉRIENCE — Phosphore rouge introduit. — Grammes.	Phosphore ordinaire produit. — Grammes.	RAMENÉS A UN LITRE — Phosphore rouge introduit. — Grammes.	Phosphore ordinaire produit. — Grammes.
7	465	23,0	10,2	49,5	21,9
8	471	22,5	11,1	47,8	23,6
1 ½	531,7	11,9	3,4	22,4	6,4
3	436	10,6	4,2	23,2	9,2
2 ½	474,9	9,46	3,48	19,9	7,3
2	470,6	14,62	3,64	31,1	7,7

VII. — La séparation des deux transformations inverses qui s'équilibrent peut se faire en mettant en présence du phosphore rouge un excès de cuivre. A 440 degrés, ce métal absorbe facilement les vapeurs de phosphore en donnant un phosphure. Dès lors, la transformation du phosphore rouge *devient illimitée*. Du reste elle est encore très lente : elle donne seulement par gramme et par heure environ 0gr,3 de phosphore ordinaire, même lorsqu'on opère dans le vide. (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, 4e série, tome XXIV, § V.) Ces faits font voir nettement que lorsque le phosphore rouge est chauffé seul en vase clos, la limite résulte d'un équilibre mobile qui s'établit entre deux actions inverses : d'une part le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire, de l'autre le changement inverse du phosphore ordinaire produit en phosphore rouge.

Toutes ces séries d'expériences concourent à montrer que la transformation allotropique du phosphore appartient à l'ensemble des phénomènes d'équilibres

chimiques : nous y avons trouvé déjà tous les caractères que nous reverrons plus tard pour une foule d'autres corps bien différents. C'est parce que cette transformation est en quelque sorte le type de beaucoup de phénomènes analogues que nous y avons autant insisté.

6. Cyanogène. — (MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 13 avril 1868, page 735, et 20 avril 1868, page 795 ; *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, année 1873, tome II, page 25.) On sait que dans la préparation du cyanogène gazeux, il se produit toujours un corps solide isomérique découvert par Gay-Lussac et appelé paracyanogène. Par l'action d'une température élevée, ce paracyanogène repasse en partie à l'état de cyanogène gazeux.

MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé qu'ici encore la réaction est limitée et que la limite est exprimée par la tension du cyanogène produit. Cette limite croît rapidement avec la température, comme cela a lieu pour le phosphore.

Températures.	Tensions du cyanogène.
—	—
degrés.	millimètres.
502	54
506	56
559	123*
575	129*
587	157
599	275*
601	318
629	868*
640	1310

Les nombres avec astériques ont été obtenus avec le paracyanogène préparé par le cyanure d'argent. Les autres ont été fournis par le paracyanogène extrait du cyanure de mercure et parfaitement débarrassé du métal.

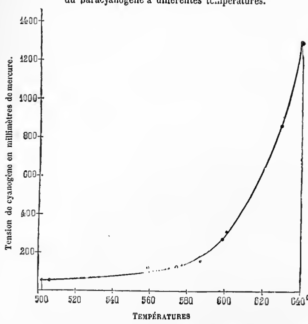
Dans ces expériences, lorsqu'on dépasse la température de 550 degrés, les tensions semblent, au premier abord, croître sans limite avec le temps. C'est qu'alors la transformation du paracyanogène en cyanogène est accompagnée d'une décomposition sensible, quoique très lente, en azote et en carbone; la pression observée doit donc augmenter constamment : elle est la somme des pressions du gaz cyanogène et de l'azote. L'analyse du gaz devient alors indispensable pour calculer la véritable pression de cyanogène que supporte le paracyanogène. Ces précautions prises, on constate que la pression qui mesure la tension de transformation croît avec la température et est constante pour une température donnée.

L'exactitude de ces déterminations a été confirmée par des expériences comparatives faites sur des quantités de matière très différentes : deux tubes contenant, l'un 10 grammes, l'autre 20 grammes de paracyanogène ont été chauffés dans des conditions identiques : ils ont fourni les mêmes valeurs pour les pressions de cyanogène, quoique les pressions totales dues au mélange de cyanogène et d'azote fussent très différentes.

Inversement, le cyanogène peut, aux températures employées dans les expé-

riences précédentes, se transformer en paracyanogène. MM. Troost et Hautefeuille ont vérifié ce fait par des expériences directes, en soumettant à l'action de la chaleur des tubes scellés à la lampe, qui contenaient de petites quantités de cyanogène bien pur et liquéfié. Mais, quoique la transformation du paracyanogène en cyanogène s'effectue rapidement, la transformation inverse est extrêmement lente. La température la plus favorable à ce changement du cyanogène en paracyanogène est celle de 500 degrés environ : elle s'effectue cependant à 440 degrés et même à 350 degrés, mais alors avec une lenteur excessive.

Fig. 4. — Courbe représentant les tensions de cyanogène, qui limitent la transformation du paracyanogène à différentes températures.



Échelle : 5mm pour 100mm de tension, et 0mm,5 pour 1 degré de température.

Le cyanure de mercure et le cyanure d'argent donnent, comme on le sait, du paracyanogène, en même temps que du cyanogène, quand on les chauffe. M. Troost et Hautefeuille ont reconnu que la proportion de paracyanogène augmente avec la pression que le sel, au moment de sa décomposition, supporte de la part du cyanogène gazeux dégagé.

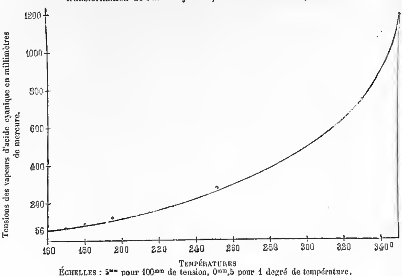
7. Acide cyanique. — On sait que l'acide cyanurique donne, par l'action de la chaleur, des vapeurs d'acide cyanique que l'on peut condenser dans un mélange réfrigérant, mais qui se changent spontanément avec une grande facilité en un polymère, la cyamélide. Cette transformation a été étudiée par MM. Troost et Hautefeuille. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1868, 2e semestre, pp. 1195 et 1245, et *Annales scientifiques de l'École normale*, 2e série, tome II, p. 261.)

Les tensions du gaz cyanique émis soit par la cyamélide, soit par l'acide cya-

nurique croissent avec la température, et la transformation s'arrête dès que le gaz cyanique exerce sur son isomère une pression déterminée pour chaque température ; on a vérifié que cette pression est indépendante de la quantité de matière.

Températures..............	160°	170	180	195	215	227	251	330	350
Tensions de transformation....	56mm.	68	94	125	157	180	285	740	1200

Fig. 5. — Courbe représentant les tensions des vapeurs d'acide cyanique qui limitent la transformation de l'acide cyanurique à différentes températures.



Échelles : 5mm pour 100mm de tension, 0mm,5 pour 1 degré de température.

De même que pour le phosphore, les tensions de transformation ne s'établissent pas avec la même vitesse à toute température. Entre 150 et 200 degrés, la pression n'atteint que très lentement sa valeur maximum et quand, par une nouvelle élévation momentanée de température, on a dépassé cette limite, il faut plusieurs jours pour que la pression revienne à la valeur primitivement observée. La transformation de l'acide cyanique gazeux en son isomère solide est encore beaucoup plus lente quand, après avoir chauffé au-dessus de 150 degrés, on abaisse la température au-dessous, à 100 degrés par exemple : elle n'est pas achevée au bout de huit jours. La transformation de l'acide cyanique gazeux en son isomère solide donne d'ailleurs des résultats différents suivant la température à laquelle elle se produit : ainsi au-dessus de 150 degrés on obtient des cristaux d'acide cyanique ordinaire parfaitement transparents et solubles dans l'eau : au-dessous de 150 degrés, on obtient de la cyamélide ou acide cyanurique insoluble et amorphe.

§ 2. — TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES : SYSTÈMES HOMOGÈNES

8. Les études précédentes s'appliquent à des systèmes hétérogènes formés par un corps solide et par le produit gazeux de sa transformation allotropique. On ne peut citer qu'un petit nombre de cas où un gaz éprouve une modification polymérique en restant à l'état gazeux.

On connaît cependant plusieurs corps qui subissent des variations considérables dans leurs densités de vapeurs lorsque la température s'accroît (1). Tels sont, d'après des recherches aujourd'hui classiques : le soufre entre 440 et 1100 degrés, le sélénium au delà de 860 degrés, l'acide acétique entre 118 et 240 degrés, l'acide hypoazotique entre 27 et 183 degrés. L'ozone, en se changeant en oxygène par l'action de la chaleur, présente un phénomène analogue, mais il ne se produit à la température ordinaire que sous l'influence de l'électricité.

Presque toutes les observations faites à cet égard soulèvent une question que M. Dumas a posée très nettement de la manière suivante : « L'excès de densité que présentent certaines vapeurs au voisinage du point d'ébullition, doit-il être expliqué par un changement rapide du coefficient de dilatation de la vapeur à l'approche de son changement d'état ou par une condensation polymérique des molécules du corps, qui ferait par exemple du soufre à 500 degrés, l'ozone du soufre ? » (M. Dumas, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1878, p. 65. — Voir également M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 4 juin 1877 ; et M. Würtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1877, p. 1347.)

9. Densités des vapeurs de soufre, d'acide hypoazotique et d'acide acétique. — M. Troost a cherché à résoudre ce problème en déterminant les densités de vapeurs pour une même température à des pressions variables (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1878, pages 331 et 1394.)

On sait que lorsqu'un gaz, tel que l'acide carbonique, ne suit pas dans sa compression et dans sa dilatation, les mêmes lois que l'hydrogène, sa densité va en diminuant à mesure qu'on élève la température et qu'on abaisse la pression. Au contraire, pour un gaz parfait, la densité devrait rester constante pour une même température lorsqu'on fait varier la pression.

I. — Avec l'acide acétique, M. Troost a reconnu que la densité de vapeur reprend sa valeur théorique, correspondant à quatre volumes, même à quelques

(1) Bibliographie. Soufre et sélénium : MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, *Annales de chimie et de physique*, année 1860, tome LVIII de la 3e série, p. 286; voir aussi Bineau, *Journal l'Institut*, août 1848, tome XVI, p. 248, et *Annales de chimie et de physique*, tome LIX de la 3e série, p. 456.

Acide hypoazotique : Mitscherlich, *Annales de Poggendorff*, année 1833, tome XXIX, p. 220; Müller, *Annalen der chemie und pharmacie*, année 1862, tome CXXII, p. 15; MM. Playfair et Wanklyn, *Proceedings of the Royal Society of Edimburgh*, tome IV, p. 395; MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1867, tome LXIV, p. 237; M. Salet, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1868, tome LXVII, p. 488; M. Naumann, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, 25 novembre 1878, p. 2045; M. Troost, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1878, tome LXXXVI, p. 1395.

Acide acétique : M. Cahours, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1844, tome XIX, p. 771 et année 1845, tome XX, p. 51; M. Horstmann, *Annalen der chemie* de Liebig, tome CLV, p. 325; *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1870, page 70, et année 1878, p. 1287 ; MM. Playfair et Wanklyn, *Proceedings of the Royal Society of Edimburgh*, tome IV, p. 455; M. Troost, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1878, tome LXXXV, p. 1395.

Acide formique : Bineau, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1844, tome XIX, et *Annales de chimie et de physique*, année 1846, tome XVIII.

degrés au-dessous de la température d'ébullition, lorsqu'on opère sous une très faible pression. On a obtenu à 130 degrés :

Pressions.	Densités.	
mill.		
59,7	2,12	La densité de vapeur calculée pour quatre volumes de vapeur est 2,0[illegible] La densité mesurée à 130 degrés à la pression ordinaire est 3,[illegible] d'après les expériences de M. Cahours.
30,6	2,10	

M. Horstmann, dans des expériences postérieures, est arrivé à la même conclusion.

II.— En opérant sur l'acide hypoazotique, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost avaient montré dès 1867, par une série de déterminations faites à la pression atmosphérique, que le coefficient de dilatation va en décroissant à mesure que la température s'élève et qu'il devient précisément égal à 0,00367 au moment où la densité de vapeur devient constante et correspond à quatre volumes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1[er] semestre 1867, tome LXIV, p. 237.)

Température. degrés.	Densités de vapeurs.	Dilatation ramenée à 100 degrés d'intervalle de température.
26,7	2,65	
		0,888
35,4	2,53	
		1,008
39,8	2,46	
		1,215
49,6	2,27	
		1,207
60,2	2,08	
		1,137
70,0	1,92	
		0,946
80,6	1,80	
		0,781
90,0	1,72	
		0,531
100,1	1,68	
		0,441
111,3	1,65	
		0,422
121,5	1,62	
		0,378
135,0	1,60	
		0,367
154,0	1,58	
		0,367
183,2	1,57	

A la pression ordinaire, l'acide bout à 22°.

La densité de vapeur inscrite ici est calculée dans l'hypothèse où l'acide hypoa-

zotique étant un gaz parfait, suivrait la loi de Mariotte et aurait pour coefficient de dilatation 0,00367.

M. Troost déterminant en 1878 la densité de vapeur à 27 degrés, mais à de très basses pressions, a montré que même à cette température on retrouve la densité de vapeur correspondant à quatre volumes, qui est 1,59 :

Pressions.	Densité de vapeurs.	
millim.	degrés.	
35	1,6	A la pression 756 millim., d'après les expériences précédentes, la densité est 2,65.
16	1,59	

M. Naumann, dans un travail postérieur, a fait des déterminations analogues à celles de M. Troost à des températures comprises entre — 6 et 22°,5 et à des pressions comprises entre 84 et 301 millimètres. Voici les densités de vapeur mesurées comparativement pour une même température à différentes pressions ; on voit que la densité diminue en même temps que la pression :

Température.	Pressions.	Densités de vapeur
degrés.	millim.	
18	279	2,71
18,5	136	2,45
20,0	301	2,70
20,8	153,5	2,46

M. Naumann interprète ses expériences en admettant que la vapeur d'acide hypoazotique éprouve une modification polymérique qui change la molécule Az^2O^8 en deux molécules AzO^4, et que cette sorte de dissociation varie à la fois avec la température et avec la pression. M. Salet, avait dès 1868, cité à l'appui de cette hypothèse ses observations sur les changements de couleur de la vapeur suivant la température.

M. Troost conclut au contraire que pour l'acide hypoazotique, de même que pour l'acide acétique, les anomalies constatées pour la densité de vapeur sont dues aux variations qui se produisent dans la dilatation jusqu'à ce que la vapeur prenne l'état de gaz parfait. C'est également, suivant nous, la meilleure manière d'expliquer l'ensemble des faits observés.

III.—En appliquant la même méthode à la vapeur de soufre, M. Troost a trouvé qu'à de basses pressions la densité est sensiblement la même qu'à la pression ordinaire, à des températures voisines du point d'ébullition qui est 440 degrés.

Températures.	Pressions.	Densités de vapeur.	
degrés.	millim.		
440	104	6,7	La densité de vapeur du soufre, prise à la pression ordinaire un peu au-dessus de 440°, est 6,6, soit trois fois la valeur théorique 2,2 que l'on trouve vers 1000°.
440	60	6,3	

On peut en conclure que pour le soufre, il y a véritablement une modification polymérique. La vapeur de soufre se comporte comme l'ozone, dont la densité

est indépendante de la pression et dont la transformation en oxygène s'effectue peu à peu, au fur et à mesure qu'on élève la température.

10. Densité de vapeur de l'iode. — Toutes ces questions ont pris une nouvelle importance depuis que des expériences toutes récentes ont inspiré des doutes sur la densité de vapeur que prennent à des températures extrêmement élevées les corps simples paraissant les mieux connus, le chlore, le brome et l'iode.

I. — C'est à M. V. Meyer que sont dues les premières affirmations émises à cet égard, à la suite d'expériences faites avec le nouveau procédé très ingénieux qu'il a donné pour la détermination des densités de vapeurs (1). (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2e semestre 1879, p. 285 et 286, et 1er semestre 1880, p. 112.) La même question a été étudiée ensuite par MM. Lieben, Crafts, Troost, Crafts et Meier. (MM. Victor et Charles Meyer, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, juillet 1879, p. 1426, et février 1880; M. Lieben, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2e semestre 1879, p. 353; M. Crafts, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 26 janvier et 16 février 1880; M. Crafts, *Bulletin de la Société chimique*, 2e semestre 1880, p. 130; MM. Crafts et F. Meier, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1er semestre 1880, p. 501 et 550, et 2e semestre 1880, p. 2; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 15 et 22 mars 1880 et 8 janvier 1881; M. Troost, 5 juillet 1880; M. Berthelot, 12 juillet 1880.)

C'est pour la vapeur d'iode que les variations observées paraissent incontestables. La densité de ce corps à l'état gazeux, calculée d'après son équivalent, est de 8,786. Or, l'expérience ne donne cette valeur que depuis 200 degrés environ jusque vers 800 degrés : à des températures plus élevées, la densité de vapeur décroît progressivement :

Températures. — degrés.	Densités observées par M. Victor Meyer. —	Rapport à la densité théorique 8,786. —	Températures. — degrés.	Densités observées par MM. Crafts et F. Meier —	Rapport à la densité théorique 8,786 —
450	8,84-8,85		445	8,70-8,78-8,75	
586	8,73-8,71-8,71	0,99			
842	6,68-6,80-6,80	0,77	830-880	8,04-8,11	0,92
1030	5,75-5,74	0,66	1020-1050	7,02-7,18-6,83	0,81
1570	5,60-5,67-5,71-5,81	0,65	1275	6,07-5,57	0,66
			1390	5,23-5,33	0,60

II. — De son côté, M. Troost a déterminé la densité de la vapeur de l'iode par le procédé de M. Dumas, au moyen des appareils qui lui avaient servi ainsi qu'à M. H. Sainte-Claire Deville pour les densités de vapeur du sélénium et du tellure, et en observant la température très rigoureusement au moyen d'un thermomètre à air. Voici les résultats obtenus à des températures de 1250 degrés en-

(1) Voir la description de ce procédé dans le *Traité de Chimie générale* de M. Schützenberger, tome I, p. 115.

viron, en opérant à la pression atmosphérique; ils se rapprochent de ceux de MM. Crafts et Meier :

Températures. — degrés.	Densités obtenues avec le coefficient de dilatation de l'air. —
1235,5	5,82
1241	5,71
1250	5,65

Les résultats de MM. Crafts et F. Meier donnent à 1250° par interpolation 5,89.

M. Troost a abordé en outre l'étude de la même question par la méthode qui lui avait servi pour la vapeur du soufre, c'est-à-dire en opérant à des pressions variables. A la température de 440 degrés, il a obtenu les nombres suivants, calculés en admettant que la vapeur d'iode suive exactement la loi de Mariotte.

	millim.	millim.	millim.	millim.	millim
Pressions.	768	67	49	49	35
Densités de vapeur à 440°.	8,70	8,20	7,75	7,76	7,35

M. Troost conclut que jusqu'ici « les seules conséquences nécessaires des expériences faites à hautes températures ou à basses pressions, sont que le coefficient de dilatation de l'iode est variable avec la température, et que son coefficient de dilatation est variable avec la pression. Toutes les hypothèses proposées pour expliquer ces résultats devront tenir compte de cette double variation. »

M. Berthelot, à cette occasion, a rappelé le résultat bien connu des expériences de Regnault, d'après lequel la loi des chaleurs spécifiques n'est pas applicable au chlore et au brome : en effet, les chaleurs spécifiques du chlore et du brome gazeux surpassent d'un quart celles des autres gaz simples, et cela entre la température ordinaire et 200 degrés, températures auxquelles aucune dissociation n'est admissible. « Il en résulte, ajoute M. Berthelot, que l'accroissement de l'énergie totale des gaz halogènes avec la température, surpasse celui des trois autres gaz simples étudiés jusqu'ici (azote, oxygène, hydrogène), aussi bien que l'accroissement de la force vive de translation : ces deux ordres d'effets semblent corrélatifs. »

III. — MM. Crafts et F. Meier ont repris dernièrement cette étude d'une manière très complète (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 3 janvier 1881). Ils ont comparé depuis 355 degrés jusque vers 1500 degrés les densités de vapeur obtenues à des pressions de :

atmosph.	atmosph.	atmosph.	atmosph.	atmosph.
0,1	0,2	0,3	0,4	1,0

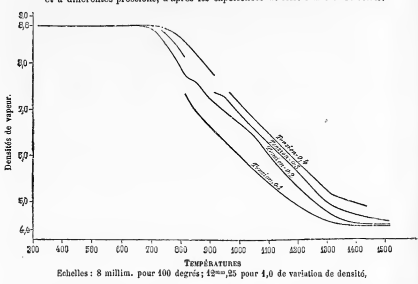
A une température de 355 degrés, la vapeur d'iode a, d'après eux, le même coefficient de dilatation que l'air et le même coefficient de compressibilité. A partir

de 700 jusque vers 1400 degrés, les densités de vapeur obtenues varient d'une manière assez considérable avec la pression : ainsi vers 1250 degrés, on a :

	atmosph.	atmosph.	atmosph.	atmosph
Pressions.	0,4	0,3	0,2	0,1
Densités de vapeur. . .	5,54	5,30	5,07	4,72

Avec de faibles tensions, la densité de vapeur devient de nouveau constante entre 1400 et 1520 degrés et égale à la *moitié* de la densité normale.

Fig. 6. — Courbe représentant la densité de vapeur de l'iode à différentes températures et à différentes pressions, d'après les expériences de MM. Crafts et F. Meier.



Echelles : 8 millim. pour 100 degrés ; 12mm,25 pour 1,0 de variation de densité.

Au point de vue théorique, MM. Crafts et F. Meier expriment les conclusions suivantes : « Tous les faits sont d'accord avec l'hypothèse déjà avancée, que l'iode peut exister à de basses températures à l'état moléculaire I^2 et aux plus hautes à l'état atomique I et que les variations de la densité avec la température et la pression correspondent avec une dissociation qui progresse suivant des lois souvent observées entre ces deux termes... L'effet d'une diminution de tension pour faciliter une dissociation est connu, et l'on peut citer à cet égard les travaux de M. Friedel sur la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'oxyde de méthyle, et de M. Lemoine sur l'acide iodhydrique. »

11. Conclusion.— On voit que toute cette discussion, qui est encore à l'ordre du jour parmi les chimistes, revient à la question de savoir *si pour un gaz un vide partiel suffit à produire une dissociation dans les corps composés, une modification polymérique dans les corps simples.* Nous retrouverons plusieurs fois cette même question, sous des formes diverses, dans le cours de ce travail.

La solution de ce problème est beaucoup plus difficile lorsqu'il s'agit en quelque sorte de la dissociation d'un corps simple, parce qu'on ne peut pas isoler les deux moitiés identiques en lesquelles il se sépare : la dilatation constatée par l'expérience comprend non seulement celle qui est due à la *détente physique* mais encore à la *détente chimique*; or on ne voit pas comment on peut, par aucun artifice d'expérience ou de calcul, séparer l'un de l'autre. L'existence d'une modification polymérique serait démontrée si la densité du gaz exigeait pour se modifier à une température donnée un temps appréciable, mais les expériences n'ont pas été dirigées dans ce sens jusqu'ici.

On peut donc hésiter encore à expliquer les faits constatés pour la vapeur d'iode, soit par une modification polymérique, soit par ce qu'elle ne serait pas un gaz parfait. Rappelons toutefois : que la densité de vapeur se réduit juste à moitié vers 1500 degrés; qu'il s'agit d'un corps très éloigné de son point d'ébullition; qu'à 355 degrés, la vapeur d'iode paraît suivre les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; enfin, qu'après s'en être écartée à de plus hautes températures, elle paraît reprendre vers 1400 degrés absolument les caractères d'un gaz parfait. Ajoutons encore que d'après M. Salet la couleur des vapeurs d'iode devient beaucoup moins foncée à de hautes températures (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 26 novembre 1873, p. 674; d'après le même chimiste, la vapeur d'iode, chauffée progressivement, devient lumineuse à une température où le verre l'est encore à peine (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1872, p. 1249) : ces phénomènes physiques semblent être les témoins d'une modification allotropique. Tous ces faits, s'ils sont définitivement confirmés, nous paraissent corroborer la conclusion de MM. Crafts et F. Meier : les modifications observées pour la densité de vapeur de l'iode seraient dues principalement à une modification polymérique, à une sorte de dissociation d'autant plus prononcée que la pression est plus faible.

Pour la vapeur de soufre, l'existence du changement d'état chimique est aujourd'hui bien démontrée, et il semble résulter des expériences de M. Troost que dans ce cas particulier, la pression n'a pas d'influence : il serait intéressant d'établir par des déterminations nouvelles la loi suivant laquelle ce phénomène de polymérisation varie avec la température.

§ 3. — DISSOCIATION : SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

12. L'analogie des phénomènes de dissociation et de volatilisation indiquée par M. Henri Sainte-Claire Deville se reconnaît surtout d'une manière frappante lorsque la dissociation porte sur un système non homogène. Nous chauffons un liquide dans un espace clos et limité : il y a vaporisation jusqu'à ce que la vapeur qui se forme ait atteint une certaine forme élastique maximum : si l'on ouvre le tube où se fait l'expérience, la vapeur s'échappe, le liquide se réduit indéfiniment en vapeur et finit par disparaître. De même, chauffons un corps composé solide qui, dans les circonstances ordinaires, se décomposerait complètement en donnant un solide et un gaz : tel est le cas du carbonaté de chaux, qui donne de la chaux solide et de l'acide carbonique gazeux. *Si cette décomposition se fait dans un espace clos et limité*, elle n'aura lieu que jusqu'à ce que le gaz dégagé

ait atteint une certaine force élastique maximum, constante pour une même température et variant avec elle. C'est cette loi générale qui va se dégager de l'examen de tous les cas particuliers de dissociation que nous allons examiner.

13. Carbonate de chaux. — La dissociation des systèmes non homogènes a surtout été mise en lumière par les expériences de M. Debray sur le carbonate de chaux (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXIV, 18 mars 1867, p. 603) : les lois de la dissociation ont pris ainsi un caractère de précision qui n'existait pas jusque-là.

Le carbonate de chaux, sous forme de spath d'Islande, était chauffé à des températures constantes dans un tube qui communiquait avec un manomètre et où l'on pouvait à volonté, avec la pompe à mercure représentée ci dessous, soit faire un vide complet, soit introduire de l'acide carbonique.

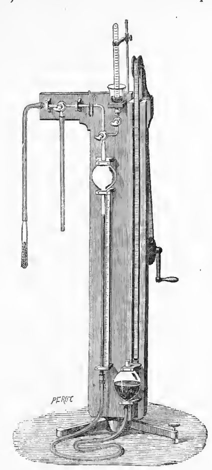


Fig. 7. — Appareil employé pour l'étude de la dissociation du carbonate de chaux.

A 350 degrés, la décomposition est nulle : à 440 degrés, elle est à peine sen-

sible, mais elle se manifeste par l'aspect terne que prend la surface des cristaux de spath d'Islande, transparente au début. A des températures plus élevées, la décomposition a lieu jusqu'à ce que l'acide carbonique dégagé ait atteint une certaine tension maximum, mesurée par le manomètre, et à partir de ce moment, elle ne s'accroît plus. Cette limite est :

A la température de	860°....	85 millimètres de mercure.
—	1040°....	520 — —

La loi dont il s'agit a été confirmée par M. Debray en variant de différentes manières les conditions de l'expérience. Lorsqu'on retire une partie du gaz qui s'était dégagé, la décomposition recommence et elle se poursuit jusqu'au rétablissement de la limite primitive. Si au lieu de spath d'Islande, on part de chaux vive et d'une quantité d'acide carbonique trop faible pour la saturer, on voit, en chauffant le mélange, le gaz être absorbé jusqu'à ce que la tension atteigne la limite correspondant à la température considérée. La chaux vive, en effet, absorbe l'acide carbonique au rouge sombre et au delà, tandis que lorsque le gaz est sec, elle n'en absorbe pas trace à la température ordinaire. On peut donc, à volonté, faire ou défaire du carbonate de chaux à une température donnée en faisant varier la pression de l'acide carbonique au-dessus de lui : on peut, par exemple, chauffer du spath d'Islande à 1040 degrés et le détruire complètement si, en enlevant constamment l'acide carbonique qui se dégage, on maintient dans l'appareil une tension de ce gaz inférieure à 520 millimètres. Les cristaux de spath perdent alors leur éclat, s'effleurissent en quelque sorte à leur surface, et la transformation gagne peu à peu l'intérieur du cristal. Au contraire, le spath garde tout son éclat, ses angles ne varient pas d'une minute et ses propriétés optiques ne sont pas modifiées lorsqu'on le chauffe à cette même température dans un courant de gaz acide carbonique à une pression supérieure à 520 millimètres, par exemple à la pression atmosphérique ordinaire : il n'éprouve donc aucune altération, et la chaux vive, dans les mêmes conditions, se transformerait complètement en carbonate.

Ainsi, en résumé : 1° la décomposition du carbonate de chaux, en vase clos, est limitée par une tension maximum de l'acide carbonique dégagé ;

2° Cette tension croît avec la température.

Ces expériences, classiques aujourd'hui, de M. Debray, ont par leur netteté, inspiré toutes les recherches qui se sont succédé sur des questions analogues.

Nous devons signaler cependant les contradictions que quelques chimistes allemands ont opposées à ce travail. M. Weinhold, étudiant de nouveau la décomposition du carbonate de chaux (*Annales de Poggendorff*, tome CXLIX, et *Jahresbericht der Chemie*, année 1879, p. 119), affirme que dans tous les cas, la pression de l'acide carbonique dégagé est beaucoup plus grande que celle des expériences de M. Debray : en outre, elle manifesterait des variations brusques lorsqu'on fait varier la pression. M. Kraut, l'auteur du nouveau manuel de chimie de Gmelin, conclut qu'il n'y aurait pas lieu d'admettre les lois énoncées pour la dissociation des corps solides. (*Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie*, 1875, 1er volume, 1er fascicule, p. 397.)

Tout récemment, M. Raoult a publié de curieuses expériences relatives à l'action de l'acide carbonique sec sur la chaux vive (1); elles montrent également qu'il ne faut pas prendre dans un sens trop absolu et trop restrictif les conclusions de M. Debray (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 24 janvier 1881, p. 189). Lorsqu'on porte de la chaux vive bien pure à la température où le verre commence à se ramollir et qu'on fait arriver un courant rapide d'acide carbonique sec, on voit la combinaison se faire avec incandescence : c'est une jolie expérience de cours. D'après M. Raoult, il se forme dans ces conditions un carbonate bibasique de chaux $2CaO,CO^2$. Ce composé spécial, produit lors de la combustion vive de la chaux dans l'acide carbonique, peut absorber de nouvelles quantités de ce gaz, mais avec une grande lenteur et en proportions beaucoup moindres qu'on ne serait tenté de le supposer. C'est au rouge naissant vers 550 degrés, que l'action se fait le moins difficilement. Or, à cette température et dans un courant lent d'acide carbonique sec et pur à la pression atmosphérique, il faut douze heures pour arriver à un composé correspondant à la formule $4CaO,3CO^2$: au delà, l'absorption direct de l'acide carbonique devient infiniment plus lente et même problématique, car après une *semaine entière* l'augmentation de poids est à peine de $\frac{1}{100}$.

En outre, d'après M. Raoult, une forte calcination diminue singulièrement la faculté de la chaux d'absorber l'acide carbonique sec. Des expériences comparatives ont été faites sur deux échantillons de chaux pure, dont l'un ne différait de l'autre que parce qu'il avait été porté préalablement pendant une heure à une température de 1400 degrés. Au bout de huit jours d'une action non interrompue, le poids d'acide carbonique absorbé dans l'une des expériences était moitié de l'autre. La même différence se manifeste avec de la chaux en poudre fine. Elle tient donc à un véritable changement chimique, à une sorte de polymérisation de la chaux à une haute température (oxydes cuits de M. Chevreul).

Nous ne nous arrêterons pas pour le moment à ces difficultés : nous en retrouverons d'analogues et nous nous expliquerons sur ce sujet à propos des sels efflorescents. La conclusion de M. Debray reste toujours suivant nous la loi fondamentale du phénomène.

14. Sels hydratés : efflorescence. — I.— M. Debray a rapproché la décomposition du carbonate de chaux par la chaleur de la décomposition des sels hydratés qui perdent progressivement leur eau de cristallisation à mesure que la température s'élève (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1868, 1er semestre, p. 194). Chauffons par exemple de 0° à 100 degrés le phosphate de soude cristallisé ($2\ NaO, HO, PhO^5 + 24\ HO$). L'hydrate se décompose en émettant une quantité de vapeur d'autant plus forte que la température est plus élevée. M. Debray constate que la tension de vapeur émise dans ces conditions est constante pour une température déterminée : tout ce que nous avons dit pour la décomposition du carbonate de chaux est donc applicable au sel hydraté.

(1) Voir également sur ce sujet une note de MM. Birnbaum et Mahn reproduite dans le *Bulletin de la Société chimique*, 2e semestre 1880, p. 88 : d'après ces chimistes, c'est seulement à partir de 415 degrés que commencerait l'absorption de l'acide carbonique par la chaux.

De là résulte la condition d'efflorescence ou d'hydratation d'un sel effleuri placé dans une atmosphère illimitée. L'air n'influe point par sa présence sur la tension définitive des vapeurs qui se forment. « Un sel s'effleurit donc lorsque » la tension de sa vapeur est supérieure à celle de la vapeur d'eau existant dans » l'atmosphère à la température de l'expérience. » Au contraire, un sel effleuri s'hydrate dans l'air si la force élastique de la vapeur contenue dans l'atmosphère est supérieure à celle qu'émet à la même température le sel effleuri.

Il y a cependant pour la plupart des sels hydratés une différence essentielle avec ce qui se passe pour le carbonate de chaux : elle résulte simplement de ce qu'un même sel peut former avec l'eau divers hydrates, par exemple dans le cas du phosphate de soude :

$2NaO,HO,PhO^5 + 24HO$ (qui cristallise à la température ordinaire).
$2NaO,HO,PhO^5 + 14HO$ (qui cristallise au-dessus de 31 degrés).

Lorsque l'hydrate à 24 équivalents d'eau, à force de céder de l'eau à l'atmosphère ambiante, arrive à ne plus contenir que 14 équivalents d'eau, la loi de dissociation se trouve changée puisqu'on opère en quelque sorte sur un autre corps : on a alors une nouvelle série de tensions qui, pour une même température, sont moindres que dans le premier cas.

La tension de la vapeur émise par un sel efflorescent n'est donc pas, à une température donnée, absolument indépendante de la proportion d'eau qui reste dans le sel. Mais la différence existant entre cette décomposition des sels hydratés et celle du carbonate de chaux tient seulement, d'après M. Debray, à ce qu'il n'existe pas de combinaisons intermédiaires entre la chaux et le carbonate de chaux, comme il en existe entre le sel anhydre et le composé le plus hydraté. On voit aussi qu'une étude approfondie de la tension de vapeur des sels hydratés permettrait de reconnaître les divers hydrates qu'un même sel est susceptible de fournir.

Voici les nombres observés par M. Debray : ils comprennent à la fois la tension f de la vapeur d'eau émise par le sel, évaluée en millimètres de mercure, et le rapport $\frac{f}{F}$ de cette tension à la tension maximum de vapeur d'eau à la même température : ce rapport mesure l'état hygrométrique d'un espace limité dans lequel s'effleurit une quantité suffisante de sel à la température correspondant à F :

Températures.	Phosphate de soude contenant de 14 à 24HO.		Phosphate de soude contenant un peu moins de 14HO.	
	f	$\frac{f}{F}$	f	$\frac{f}{F}$
degrés.	millimètres.		millimètres.	
12,3	7,4	0,694	4,8	0,452
16,3	9,9	0,717	6,9	0,500
20,7	14,1	0,776	9,4	0,517
24,9	18,2	0,777	12,9	0,551
31,5	30,2	0,819	21,3	0,618
36,4 (le sel est fondu)	39,5	0,877	30,5	0,678
40,0	50,0	0,901	41,2	0,750

II. — M. G. Wiedemann a complété les expériences de M. Debray sur la dissociation des sels hydratés (*Annales de Poggendorff*, année 1874, *Jubelband*, p. 474, et *Journal für praktische Chemie*, 2e série, tome IX, p. 338). Il a confirmé la loi énoncée, tout en insistant sur les précautions à prendre pour qu'elle ne fût pas soumise à des perturbations. La température était maintenue constante pendant une demi-heure entière avant l'observation, à cause de la faible conductibilité des cristaux pour la chaleur. Après les dix premières minutes, la tension ne varie plus que très lentement. Les résultats ne sont bien réguliers que lorsqu'on a soin, avant d'employer les cristaux, de les sécher pendant longtemps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré, de manière qu'ils présentent à leur surface des traces d'efflorescence. Voici quelques-uns des nombres obtenus (1) :

SULFATE DE MAGNÉSIE.

Températures.	24°,3	35	40	40,2	50	60	70,4	80
Tensions....	17mm,8	35,6	47,2	46,3	75,7	122,5	190,3	276

SULFATE DE ZINC.

(Les cristaux fondent à 70°,5.)

Températures.	16°,5	30	40	40	50	50	60	70	75	85,5	90
Tensions.....	113mm,9	20,3	44,2	43,6	73,1	74,5	116,6	170,8	221,2	376,4	427

SULFATE DE COBALT.

Températures.	22°,1	35	35	45	45	55	65	75	75	85	90
Tensions.....	15mm,9	34,6	35,6	62,3	65	106	168,2	252,6	254,7	377,4	447,9

SULFATE DE NICKEL.

Températures.	25°	35	35	45	55	65	65	75	83
Tensions.....	19mm,3	36,4	38,4	63,7	105,6	163.8	165,9	251,6	342,5

SULFATE DE FER.

(Les cristaux fondent vers 90 degrés.)

Températ..	20°	30	40,2	50	55,2	60	65	65	75	86	93,5
Tensions..	10mm,9	20,3	40,1	74,8	103,5	131,3	163,4	160,9	263,9	397,7	548,9

III. — M. Alexandre Naumann, qui a fait d'autres expériences analogues, a cru pouvoir en déduire des conclusions contraires à celles de M. Debray (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1874, p. 1879). Suivant lui, on aurait eu le tort dans les recherches précédentes de ne pas chauffer asez longtemps à chacune des températures considérées. M. Naumann a surtout opéré sur le sulfate de cuivre ($CuO, SO^3 + 5\ HO$) ; cet hydrate se prête facilement aux observations à cause des changements de couleur qu'il subit suivant l'eau qu'il perd ou qu'il reprend. Les expériences se faisaient dans le vide, au moyen de l'appareil d'Hoffmann pour la détermination des densités de vapeur : le plus souvent, la température employée était celle de l'ébullition de l'alcool (79 degrés). Sans

(1) Les nombres cités ici sont ceux que donne M. Krafft dans son manuel de chimie (*Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie*, 1er volume, Ire partie, p. 389). Ils diffèrent notablement de ceux qui ont été insérés par M. Wiedemann dans son mémoire des *Annales de Poggendorff*.



doute, dit M. Naumann, la théorie prévoit pour chaque température une tension de vapeur bien déterminée pour un hydrate qui est et qui reste de composition parfaitement uniforme dans toutes ses parties. Mais en pratique, cette homogénéité du corps solide ne peut guère subsister. En effet, lorsque par la chaleur l'eau s'est dégagée et que par la suite les particules d'abord desséchées ont repris de l'eau, l'état du cristal et par suite la tension de vapeur émise éprouvent des modifications continuelles.

En maintenant dans le vide à la température de 79 degrés un cristal de sulfate de cuivre, on voit se former des places blanches isolées; elles prennent plus d'extension lorsqu'elles se trouvent en contact avec le mercure ou avec les parois du verre, c'est-à-dire lorsqu'elles sont les premières à recevoir la chaleur. La tension de vapeur continuant à s'accroître progressivement, les taches blanches s'étendent de plus en plus, mais même après plusieurs heures d'observation, la tension augmente encore, quoique très lentement, pendant que la teinte blanche des parties décomposées primitivement devient verdâtre et qu'en même temps la déshydratation gagne les parties profondes du cristal. Ces changements continuels montrent qu'il ne peut être question de tension permanente que lorsque la composition de la masse entière est devenue parfaitement uniforme par suite de la déshydratation partielle des particules non encore détruites et de l'hydratation nouvelle des particules qui s'étaient déshydratées les premières : or la production de cet équilibre exigerait que la température considérée fût prolongée pendant des semaines et des mois entiers.

Lorsque le cristal est assez petit, les changements de composition se produisent plus rapidement et, au bout de quelques heures, on pourrait croire que l'équilibre est atteint. Mais en prolongeant encore la température ou même en l'abaissant un peu, on constate que la tension continue à s'accroître.

Les résultats qu'on obtient ne sont pas constants lorsqu'on cherche à répéter plusieurs fois l'expérience avec un même sel, et surtout lorsqu'on l'a soumis à un abaissement de température notable, qui lui a fait reprendre de l'eau. Pour obtenir alors par un nouvel échauffement des tensions analogues à celles qu'on avait eues d'abord, il faut que le refroidissement ait été conduit avec des précautions particulières, en évitant la condensation de la vapeur d'eau dans la portion supérieure du vide, en cherchant à la faire absorber peu à peu par tout l'ensemble du cristal, etc.

Déjà à la température ordinaire, les cristaux bien translucides, compactes, à bords tranchants, à surface lisse, donnent une tension moindre que les cristaux moins bien formés ou criblés de fentes à leur surface.

Dans le nouveau manuel de chimie de Gmelin, M. Kraut rapporte en détail ces diverses expériences et conclut qu'il n'y aurait pas lieu d'admettre les lois énoncées par M. Debray pour la dissociation des sels hydratés (*Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie*, 1er vol., 1er fascicule, p. 397). Il cite en outre à l'appui de cette conclusion quelques expériences faites par lui-même sur le sulfate de chaux hydraté à la température de 100 degrés.

IV.— Nous avons cru nécessaire de reproduire en détail les expériences contradictoires qui ont été publiées en Allemagne et en France sur cette question.

Elles montrent que les premiers auteurs des recherches sur la dissociation n'avaient pas assez tenu compte du temps, de la vitesse des réactions, des conditions par lesquelles arrive à se produire l'équilibre. Mais nous ne croyons pas que l'on doive pour cela abandonner la loi formulée par M. Debray. De même que toutes les lois naturelles, elle est soumise à des perturbations; mais les circonstances accessoires et toutes matérielles qui troublent la simplicité des phénomènes n'empêchent pas la vérité de cette *loi limite* qui, mieux que toute autre formule, en résume tout l'ensemble. Nous reviendrons du reste sur ce sujet en abordant l'explication des phénomènes de dissociation.

15. Carbonates de manganèse et d'argent. — (M. Joulin, *Annales de chimie et de physique*, année 1873, tome XXX, p. 276.) Les phénomènes de dissociation ne sont pas toujours aussi simples que pour le carbonate de chaux dans l'expérience classique de M. Debray. C'est ce qui résulte des observations suivantes de M. Joulin.

I. — Avec le *carbonate de manganèse*, M. Joulin a reconnu tout d'abord que la décomposition est très lente et ne s'arrête qu'au bout de plusieurs heures : il faut donc ici tenir compte de la vitesse de la réaction.

Depuis 70 degrés environ jusque vers 200 degrés, la tension de l'acide carbonique dégagé atteint au bout d'un temps plus ou moins long une valeur qui reste constante pour une température donnée, et, pendant la période de refroidissement, la tension du gaz revient à peu près à sa valeur primitive par suite de la recombinaison de l'acide carbonique et du protoxyde de manganèse. La tension limite semble décroître avec la température : elle a été un peu plus faible à 200 degrés qu'à 150 degrés.

Mais de plus, l'établissement d'une tension limite d'acide carbonique, tout en représentant le phénomène dans son expression générale, est beaucoup moins nette qu'avec le carbonate de chaux, comme il résulte des séries d'observations suivantes :

« 1° Le corps étant successivement échauffé à 100, 150, 200 degrés a été porté de nouveau à 100 degrés et l'on a trouvé que la tension limite du gaz (139 millimètres) est moins de la moitié de ce qu'elle était quand on avait échauffé le corps pour la première fois à 100 degrés (315 millimètres); dans un troisième échauffement à 100 degrés la tension limite de l'acide carbonique est restée à peu près la même (145 millimètres) qu'au second échauffement. Ce phénomène peut s'expliquer par des changements moléculaires que le recuit, dans les échauffements successifs, ferait subir au carbonate de manganèse : ainsi des corps pulvérulents seraient susceptibles d'éprouver une série de modifications pseudo-allotropiques, modifiant quelques-unes de leurs propriétés, et notamment la décomposition, et il semble que, avec des moyens calorimétriques suffisamment précis, on reconnaîtrait que la décomposition du carbonate de manganèse plus ou moins recuit exige des quantités de chaleur différentes. Quoi qu'il en soit, constatons *qu'un échauffement prolongé amène insensiblement le corps à un état plus stable, qui pourrait du reste se détruire à la longue.*

» 2° Avant que le carbonate ait subi cette sorte de recuit, si on l'échauffe successivement à 100, 150, 200 degrés, on observe que, pendant la période d'accroissement de la température du bain, la force élastique du gaz peut atteindre une valeur de plus du double (489 millimètres) de celle à laquelle elle s'arrêtera après un long échauffement (215 milimètres); que ce maximum est d'autant plus grand que l'échauffement du bain a été plus rapide, et que, pour un échauffement très lent, la tension croît d'une manière continue jusqu'à sa valeur limite; qu'à partir du moment où la température est stationnaire, la force élastique décroît pendant un temps assez long jusqu'à cette limite que l'on a seule considérée jusqu'ici; qu'enfin ces périodes d'exaltation de la force élastique pendant l'accroissement de température ne se produisent pas quand le corps a été déjà échauffé plusieurs fois. L'explication de ces phénomènes paraît devoir être rapprochée de ce qui a été dit plus haut sur la stabilité plus grande des corps après un long échauffement. Dans l'accroissement rapide de température, les molécules ne pouvant prendre cet état d'équilibre stable vers lequel elles tendraient à une température constante, sont moins aptes à résister à la décomposition, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de gaz décomposée dans un temps donné. Quand la température devient stationnaire, l'état d'équilibre s'établit peu à peu, mais on conçoit qu'il faille un temps assez long pour que la combinaison s'opère entre les molécules très distantes et inégalement échauffées.

» 3° De 250 à 300 degrés, la force élastique de l'acide carbonique a augmenté constamment jusqu'à 2 atmosphères; comme le manomètre ne permettait pas d'aller jusque-là, on a supposé que la décomposition complète commençait, et ce qui tendrait à le faire croire, c'est que pendant la période de refroidissement, la réabsorption a été très faible, si l'on tient compte de la diminution de la force élastique due au refroidissement de la portion de gaz plongée dans le bain. On a reconnu du reste que le corps, resté blanc ou blanc verdâtre jusqu'à 200 degrés, a bruni à partir de cette température : c'est que le protoxyde de manganèse a décomposé un peu d'acide carbonique pour se transformer en sesquioxyde, comme dans l'expérience de M. Debray sur la décomposition de l'acide carbonique par le protoxyde de fer. En effet, l'analyse des gaz recueillis après un échauffement assez court a donné 4,30 pour 100 d'oxyde de carbone, dosé directement au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal; le gaz restant était de l'acide carbonique. »

II. — Le *carbonate d'argent* chauffé au bain d'huile à température constante a donné des résultats beaucoup moins nets et sensiblement différents de ceux du carbonate de manganèse. En chauffant 13 grammes de carbonate d'argent successivement à 125, 175, 200, 225 degrés, la tension augmente d'une manière constante pendant l'échauffement du bain, et pour une même température elle s'arrête à une limite notablement inférieure à celle donnée par le carbonate de manganèse dans les mêmes conditions. A partir de 200 degrés, l'accroissement de la température a produit, pendant l'accroissement de la température du bain, des exaltations de la force élastique de l'acide carbonique rappelant celles

de la décomposition du carbonate de manganèse. La décomposition complète a eu lieu vers 225 degrés.

III. — Toutes ces singularités nous paraissent importantes à noter, surtout si on les rapproche des faits analogues signalés par M. Naumann pour les sels efflorescents. Ils se conçoivent assez bien si l'on considère la dissociation comme résultant purement et simplement d'un équilibre mobile entre deux réactions inverses. Pour qu'une tension limite s'établisse, il faut que dans un temps donné il y ait autant de composé détruit qu'il y en a de reformé. C'est là la loi générale du phénomène. Mais il peut se présenter des cas où la combinaison, tout en se faisant en même temps que la décomposition, soit si lente que toutes sortes de circonstances accidentelles influent sur elle : il peut se faire que les éléments mis en liberté éprouvent des modifications allotropiques, au moins commençantes, qui gênent leur combinaison nouvelle. Dans tous ces cas, l'établissement d'une tension limite, tout en étant l'expression générale du phénomène, se manifestera moins nettement, parce que la loi est compliquée par différentes circonstances accessoires.

16. Bicarbonates alcalins. — (M. Gernez, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1867, p. 606. — M. Urbain, *Comptes rendus*, 2e semestre 1876. — M. Gautier, *Comptes rendus*, 2e semestre 1876, p. 275. — M. Dibbits, *Jahresbericht der Chemie* von Naumann, 1874, p. 57.) M. Gautier a reconnu que les bicarbonates alcalins solides et principalement le bicarbonate de soude se dissocient par la chaleur surtout vers 100 degrés. En présence de l'eau, la décomposition devient beaucoup plus marquée.

Ces phénomènes n'ont pas été jusqu'ici l'objet de mesures assez détaillées pour déterminer la loi de la dissociation.

17. Bioxyde de mercure.—L'oxyde rouge de mercure HgO semble, au premier abord, se prêter facilement à l'étude de la dissociation, car il se décompose à des températures qui ne sont pas trop élevées, et inversement le mercure vers la température de son ébullition se combine lentement à l'oxygène (*précipité per se* des alchimistes).

M. Myers a fait de nombreuses expériences sur ce sujet (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1873, tome VI, p. 11). Il a cru pouvoir en conclure que jusque vers 400 degrés, la décomposition de l'oxyde de mercure est limitée par une tension maximum qui est, par exemple, de 2 millimètres à 250 degrés, de 8 millimètres à 350 degrés : seulement cette tension ne diminuerait point par le refroidissement. En outre, à partir de 400 degrés environ, il n'y aurait plus de tension maximum : la décomposition serait continue et deviendrait totale après un temps suffisamment long.

M. Debray a présenté, contre les conclusions de M. Myers, des critiques fort justes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2e semestre 1873, p. 123). Lorsqu'on décompose de l'oxyde de mercure, il y a deux corps gazeux mis en liberté, l'oxygène et la vapeur de mercure. Pour que les expériences eussent un sens précis, il faudrait donc que l'espace où se produit la décomposi-

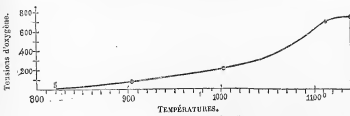
tion fût porté tout entier à une même température : sans cela, la vapeur de mercure va se condenser sur les parois froides, et échappe ainsi à l'action de l'oxygène dont la tension peut dès lors augmenter indéfiniment, puisque « on a » rompu l'équilibre existant entre les tendances à la décomposition de l'oxyde et » à la combinaison des éléments séparés ». C'est précisément ce qui a dû arriver dans les expériences de M. Myers, d'après la disposition de son appareil.

M. Debray a montré que le mercure et l'oxygène se combinent encore à 440 degrés, car en les chauffant en tube scellé à cette température, on obtient sur les parois du tube des cristaux rouges rubis, transparents, d'oxyde de mercure.

18. Oxyde d'iridium (1). — (MM. Henri Sainte-Claire Deville et Debray, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2e semestre 1878, p. 441.) Parmi les métaux de la famille du platine, le rhodium, le palladium et l'iridium sont les seuls qui aient la double propriété de se combiner directement avec l'oxygène et d'avoir des oxydes décomposables par la chaleur à une température suffisamment élevée. L'oxyde d'iridium a donné les résultats suivants :

Températures.	Tension de dissociation.
—	—
degrés.	millimètres.
823	5
1003	203
1112	711
1139	745

Fig 8. — Courbe représentant les tensions de l'oxygène limitant la dissociation de l'oxyde d'iridium à différentes températures.



Échelles : 0mm,25 pour un degré de température et 2mm,5 pour 100 millimètres de tension.

La tension propre à l'oxygène dans l'air atmosphérique étant seulement de $\frac{1}{5}$ d'atmosphère, soit 152 millimètres, il résulte de ces nombres qu'à une température inférieure à 1003 degrés, l'oxyde d'iridium se décompose à l'air libre et, qu'à toute température plus élevée, l'iridium est absolument inoxydable à l'air.

19. Chlorures ammoniacaux. — (M. Isambert, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1878, 1er semestre, p. 1259, et *Annales scienti-*

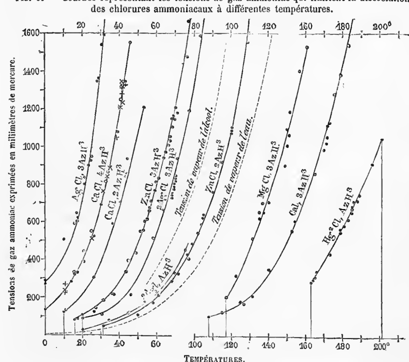
(1) Il faut de même comprendre dans les phénomènes de dissociation l'absorption de l'oxygène par la baryte vers 450 degrés à la pression ordinaire et la décomposition du bioxyde de baryum, dans le vide à la même température (M. Boussingault, *Annales de chimie et de physique*, avril 1880).

fiques de l'École normale, 1868). M. Isambert a étudié la dissociation que subissent au-dessous de 100 degrés les composés définis suivants, formés par les chlorures métalliques avec le gaz ammoniac :

$2AgCl,3AzH^3$
$AgCl,3AzH^3$
$2AgI,AzH^3$
$AgCy,AzH^3$
Hg^2Cl,AzH^3
$ZnCl,3AzH^3$
$ZnCl,2AzH^3$
$MgCl,3AzH^3$
$CaCl,4AzH^3$
$CaCl,2AzH^3$
$CaCl,AzH^3$

Ici encore, la décomposition est limitée par une tension maximum. Nous reproduisons ci-dessous les courbes données par M. Isambert comme représentant les tensions de dissociation des chlorures ammoniacaux en fonction de la température. Elles rappellent tout à fait les courbes qui expriment les tensions de vapeurs des liquides. De plus, les courbes correspondant aux différents chlorures sont à peu près parallèles entre elles.

FIG. 9. — Courbes représentant les tensions de gaz ammoniac qui limitent la dissociation des chlorures ammoniacaux à différentes températures.



ÉCHELLES : 0mm,5 pour un degré de température et 5 millimètres pour 100 millimètres de tension.

On peut rapprocher ces expériences de M. Isambert sur les chlorures ammoniacaux des recherches récentes de M. Troost sur les chlorhydrates d'ammoniaque à excès d'alcali (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 17 mars 1879). Ce savant a obtenu les composés définis ($HCl + 4AzH^3$) et $HCl + 7AzH^3$); il les a définis par l'étude de leurs tensions de dissociation.

20. Combinaison d'oxyde de carbone et de sous-chlorure de cuivre. — D'après M. Berthelot, l'absorption de l'oxyde de carbone par le sous-chlorure de cuivre, découverte par M. Le Blanc, est due à la formation d'une combinaison cristallisée qui se dissocie facilement vers 100 degrés (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XLVI, p. 488).

21. Chlorures de soufre. — (M. Michaëlis, *Annalen der Chemie*, tome CLXX, 20 novembre 1873; M. Isambert, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 11 mars 1878, p. 664.) M. Isambert a conclu de ses expériences qu'il n'existe qu'un seul chlorure de soufre, S^2Cl, dans lequel le chlore se dissout en proportion considérable à une haute température, mais de ce que ces chlorures supérieurs n'existent pas à l'état de liberté, on n'est nullement en droit d'en conclure qu'ils n'existent pas combinés.

M. Michaëlis était arrivé à des conclusions contraires en 1873. Nous ne nous arrêterons pas à cette discussion.

22. Hydrures métalliques. — (MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1874, p. 686, 807, 968; 1er semestre 1875, p. 788; *Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome XXXII.) On connaît les expériences de Gay-Lussac, de Thénard et surtout de Graham sur l'absorption de l'hydrogène par certains métaux. MM. Troost et Hautefeuille, en prenant pour bases de leurs recherches les lois de la dissociation, sont arrivés à distinguer nettement les cas où l'absorption de l'hydrogène est, soit une combinaison véritable, soit une simple dissolution (1). Lorsque le métal a simplement condensé le gaz, comme cela arrive pour le noir de platine, on obtient, en le chauffant, des tensions variables avec l'état de saturation de la matière. Lorsqu'on a affaire à une combinaison, elle éprouve, sous l'influence de la chaleur, une décomposition partielle, mesurée pour chaque température par une tension invariable et indépendante de la quantité de produit non décomposé : on retrouve ainsi les lois de la dissociation.

En général, le composé défini formé par l'hydrure métallique jouit de la propriété de dissoudre l'hydrogène en quantité variable avec la température et la pression : en chauffant, ce gaz dissous accuse sa présence par des tensions

(1) M. Isambert, à la suite de ses études sur les chlorures ammoniacaux, avait déjà montré, en opérant sur du charbon chargé de gaz ammoniac, comment l'observation des tensions permet de distinguer les phénomènes de condensation d'avec ceux de combinaison. Dans le cas du charbon auquel on a fait absorber du gaz ammoniac, la tension de gaz dégagé augmente avec la température, mais elle n'est pas constante pour une même température : elle diminue d'une manière continue à mesure que la teneur du charbon en gaz ammoniac diminue par les épuisements successifs.

supérieures à celles qui correspondent à la tension de dissociation; mais si l'on expulse, par exemple au moyen d'une pompe, le gaz ainsi dégagé tout d'abord, on finit par arriver à une limite au delà de laquelle, pour une même température, la tension redevient constante après chaque nouvelle élimination de gaz : à partir de ce moment, il n'y a plus de gaz dissous, il ne reste plus que la combinaison définie manifestée par sa tension de dissociation.

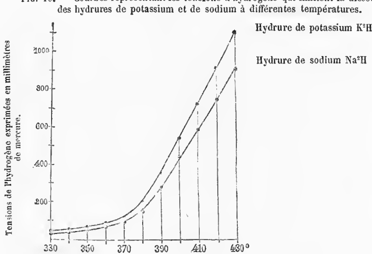
L'hydrure de potassium K^2H dissout 40 fois son volume de gaz hydrogène à la température de 300 degrés et à la pression de 760 millimètres. Ses tensions de dissociation sont :

Températures..	330°	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430
Tensions de dissociation.	45mm	58	72	98	122	200	363	548	736	916	1100

L'hydrure de sodium Na^2H ne dissout que de très petites quantités de gaz hydrogène (3 à 4 fois son volume à la température de 400 degrés et à la pression de 760 millimètres). Ses tensions de dissociation sont :

Températures..	330°	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430
Tensions de dissociation.	28mm	40	57	75	100	150	284	447	598	752	910

Fig. 10. — Courbes représentant les tensions d'hydrogène qui limitent la dissociation des hydrures de potassium et de sodium à différentes températures.



Échelles : 0mm,5 pour un degré de température, 5 millimètres pour 100 millimètres de tension.

L'hydrure de palladium Pa^2H peut dissoudre de l'hydrogène à la façon du platine et en quantités variables avec son état physique. Cet hydrure de palladium hydrogéné étant soumis à l'action d'une pompe qui lui enlève successivement du gaz, on constate que la pression devient constante dès qu'il n'y a plus que 600 volumes de gaz, ce qui correspond à la formule Pa^2H. A partir de ce

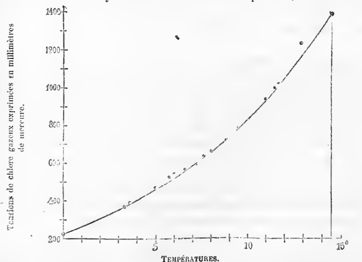
moment, on n'a plus qu'une combinaison définie, dont voici les tensions de dissociation (observations faites avec un fil de palladium) :

Températures..	20°	40	60	80	100	120	140	160	170
Tensions de dissociation.	10mm	25	50	106	232	467	812	1475	1840

23. Hydrate de chlore. — (M. Isambert, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1878, p. 481.) L'hydrate que le chlore forme avec l'eau au-dessous de 8° se décompose progressivement jusque vers 14 degrés en suivant les lois ordinaires de la dissociation.

Températures. — degrés.	Tensions de dissociation. — millimètres.
0,0	230
3,3	375
3,6	400
5,0	481
5,7	530
5,9	545
6,6	571
7,2	595
6,6	644
8,0	671
8,8	722
9,1	776
9,5	793
10,1	832
11,0	950
11,5	1015
11,7	1032
12,9	1245
14,5	1400

Fig. 11. — Courbe représentant la tension de chlore gazeux qui limite la dissociation de l'hydrate de chlore à différentes températures.



Températures.

Échelles : 5 millimètres pour un degré de température, 5 millimètres pour 100 millimètres de tension.

Jamais l'hydrate n'est décomposé complètement jusque vers 14 dégrés; si dans les conditions ordinaires il se détruit vers 9 degrés, c'est que dans le voisinage de cette température la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique ; mais il peut se produire sous une pression supérieure.

24. Sulfure de carbone. — (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1868, tome LXVII, p. 1251 ; *Annales de chimie et de physique*, tome XVIII, p. 168; *Bulletin de la Société chimique*, tome XI p. 451.) — Le sulfure de carbone se décompose aux températures mêmes où il se forme. La loi numérique de cette dissociation n'a pas encore été déterminée.

25. Corps composés susceptibles de se produire à une température très supérieure à celle qui détermine leur décomposition. — (MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 28 août 1871 et 30 avril 1877.)Le sesquichlorure de silicium Si^2Cl^3, très stable à la température ordinaire, commence à se décomposer vers 350 degrés : sa décomposition est complète vers 800 degrés et peut se représenter par la formule :

$$2\,Si^2Cl^3 = 3\,SiCl^2 + Si.$$

Cependant les esquichlorure se reforme quand les produits de sa décomposition sont portés à 1200 degrés environ et on peut l'isoler par un refroidissement brusque.

MM. Troost et Hautefeuille, qui ont constaté ces faits, les ont étendus au protochlorure de silicium, au sous-fluorure de silicium, et au protochlorure de platine. L'ozone lui-même a pu être obtenu en maintenant de l'oxygène dans un tube en porcelaine, à une température de 1300 à 1400 degrés et en l'extrayant par un refroidissement brusque (tube chaud et froid de M. H. Deville).

Ces faits paraissent se rattacher à ce que pour certains corps composés, la tension de dissociation n'augmente pas toujours avec la température. C'est ce qui résulte des expériences suivantes de M. Ditte sur l'hydrogène sélénié.

26. Hydrogène sélénié (1). — (M. Ditte, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 avril 1872, p. 980, et *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, année 1872, tome Ier de la 2e série). I. — L'hydrogène sélénié présente la curieuse particularité d'avoir des tensions de dissociation qui n'augmentent pas d'une manière continue avec la température. La décomposition commence vers 150 dégrés, quoique avec une extrême lenteur : elle augmente jusque vers 270 dégrés, puis décroît peu à peu pour passer vers 520 degrés par un minimum ; au-dessus de 520 degrés, la tension de dissociation augmente progressivement avec la température. Ce fait a été découvert par M. Ditte, par l'étude des deux phénomènes inverses : combinaison du sélénium à l'hydrogène, et décomposition de l'hydrogène sélénié.

(1) De même, l'hydrogène sulfuré se dissocie déjà vers 400 et 440 dégrés (M. Myers, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, p. 235 ; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, juillet 1871).

II. — La dissociation de l'hydrogène sélénié se fait avec une lenteur qui permet de déterminer la vitesse de la réaction. La marche progressive du phénomène est la même dans les deux cas. La vitesse de la réaction augmente avec la température : au-dessous de 270 degrés, la combinaison et la décomposition sont tellement lentes l'une et l'autre, surtout la combinaison, que « l'on ne peut pas regarder comme définitivement fixées les quantités décomposées à ces températures ». Il résulte de cette lenteur de la réaction que pour déterminer exactement la fraction du gaz transformée réellement à une température donnée, il faut refroidir brusquement les tubes scellés où s'est fait l'expérience. Les nombres suivants définissent très bien la vitesse de la réaction pour le cas où l'on chauffe du sélénium avec l'hydrogène :

TEMPÉRATURES DE 350°.

Nombre d'heures................	10	24	25	44	63	74	96
Proportion pour 100 de HSe formé..	31,4	33,1	34,3	36,6	37,8	37,0	37,8

TEMPÉRATURES DE 440°.

Nombre d'heures..................	15	21	69	165
Proportion pour 100 de HSe formé....	45,3	48,8	50,6	51,5

III. — M. Ditte a cherché à déterminer l'influence de la pression du gaz. En chauffant du sélénium avec l'hydrogène à diverses pressions, pendant un même nombre d'heures, on obtient des résultats qui diffèrent seulement de 1 à 3 pour 100 suivant la température : l'influence de la pression est donc à peine appréciable.

Températures.	Temps de chauffe.	Pression de l'hydrogène introduit.	HSe formé en centièmes.
degrés.	heures.	millimètres.	
350	38	520	29,5 %
350	38	940	32,5
440	48	506	45,8 %
440	48	940	46,8

D'après ces expériences il y aurait un peu plus d'hydrogène sélénié formé lorsque la pression est plus forte. Il me paraît évident que les températures de 350 et 440 degrés n'ont pas été prolongées assez longtemps pour atteindre la limite, ainsi qu'on le voit en comparant cette série d'expériences avec la précédente : les résultats observés ici signifieraient donc seulement que la vitesse de la réaction augmente avec la pression. L'influence de la pression sur la grandeur de la limite n'a pas été véritablement déterminée.

IV. — M. Ditte a étudié en outre l'influence des corps poreux. M. Corenwinder avait montré que l'hydrogène se combine directement au sélénium en présence de la pierre ponce en chauffant légèrement. M. Ditte a reconnu qu'en effet à une température donnée, ce corps poreux modifie la proportion d'hydrogène sélénié formé par l'action directe du sélénium sur l'hydrogène : seulement la différence

n'est que de quelques centièmes. Elle est d'autant moins marquée que la température est plus élevée. Voici les résultats de quelques expériences comparatives faites à ce point de vue :

Températures.	Temps de chauffe.	Proportion de HSe formée sans pierre ponce.	Proportion de HSe formée avec pierre ponce.
—	—	—	—
degrés	heures.		
260	41	5,6	8,0
290-295	46	11,9	16,3
350	48	36,3	39,3
—	69	37,8	40,4
440	15	45,2	46,8
—	61	48,8	50,8

La plupart de ces expériences ne me paraissent pas avoir été assez prolongées pour atteindre exactement la limite. Elles montrent surtout que le corps poreux accélère la réaction. Néanmoins on peut conclure que la grandeur de la limite serait modifiée d'une très petite quantité, à peu près comme elle l'est en doublant la pression.

V. — En résumé, ces expériences de M. Ditte sur l'hydrogène sélénié faites en 1872 conduisent à des résultats semblables à celles de M. G. Lemoine, faites en 1871, sur l'acide iodhydrique (voir plus loin, n° 31). Il importe de remarquer cependant que les deux phénomènes ne sont pas exactement comparables. L'acide iodhydrique en dissociation forme un système homogène, puisque le corps composé et ses deux éléments sont tous trois gazeux. L'hydrogène sélénié en dissociation, dans l'intervalle de température étudié par M. Ditte (de 150 à 700 degrés), forme un système non homogène, car si l'hydrogène sélénié et l'hydrogène sont gazeux, le sélénium au contraire reste liquide puisqu'il ne se vaporise que vers 700 degrés. Aussi la dissociation de l'hydrogène sélénié « s'effectue sans que le tube soit porté tout entier à la température considérée : il suffit d'y maintenir un de ses produits, et lorsqu'on a chauffé deux tubes dans les mêmes circonstances, l'un tout entier, l'autre en partie, la proportion de l'acide sélénhydrique non détruite est la même dans tous les deux ». En un mot, dans un pareil système non homogène, la réaction ne s'exerce qu'à la surface du sélénium liquide.

27. Ammoniac et acide carbonique. — (M. Alexandre Naumann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1871, tome LXXXIV, mémoire portant la date du 11 septembre 1871, mais publié seulement dans le fascicule du 4 novembre 1871 : M. Horstmann, *Annalen der Chemie*, 12 mai 1877, tome CLXXXIIV.) I. — L'ammoniac et l'acide carbonique gazeux et secs se combinent à froid et donnent un corps solide bien défini, le carbamate d'ammoniaque, appelé quelquefois carbonate anhydre d'ammoniaque, $AzH^3 + CO^2$. Ce corps se

dédouble complètement en ses deux éléments lorsqu'il se volatilise : c'est ce que démontre M. Naumann par des déterminations variées de densités de vapeur, faites d'après les procédés de Gay-Lussac et d'Hoffmann :

Poids de substance.	Température.	Pression.	Volume.	Densité de vapeur.
gr.	degrés.	millimètres.	cc.	
0,0180	37	144	93	0,896
0,0386	47	403	74,1	0,890
0,0180	78	160	95,1	0,893
0,0386	78	422,5	77,3	0,892
0,0180	100	169,5	95,5	0,891

Ces mesures confirment celles qui avaient déjà été faites par Bineau et H. Rose (Bineau, *Annales de chimie et de physique*, année 1838, tome LXVII, p. 240, et tome LXVIII, p. 434 ; Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, année 1839, tome XLVI, p. 363). Elles prouvent que la densité de vapeur du carbonate anhydre d'ammoniaque réduit à l'état gazeux est exactement la même que celle du mélange de ses deux éléments : en effet ($AzH^3 + CO^2$) correspondant à 6 volumes, on a pour la densité de ce mélange :

$$0,0692 \times \frac{39}{3} = 0,899.$$

On pourrait objecter que cette condensation anomale est bien celle du composé gazeux; mais les expériences multipliées de M. Naumann montrent que le carbamate d'ammoniaque ne passe à l'état gazeux, même à des températures élevées, qu'avec une telle lenteur qu'on ne peut véritablement pas comparer ce phénomène à la volatilisation d'un corps solide. Or, toutes les fois qu'un corps solide se volatilise réellement, sa tension de vapeur s'établit dans le vide en un temps relativement très court (M. Naumann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CLIX, p. 334).

II. — Ce point de vue étant admis, les tensions de vapeur développées par le carbamate d'ammoniaque ne seront autres que ses tensions de dissociation. M. Naumann a trouvé pour ces tensions les nombres suivants :

Températures..	—15°	—10	—5	0	6	10	16	20	26
Tensions de dissociation.	2mm,6	4,8	7,5	12,4	22	29,8	46,5	62,4	97,5

Températures..	30°	36	40	46	50	55	60
Tensions de dissociation.	124mm	191	248	354	470	600	700

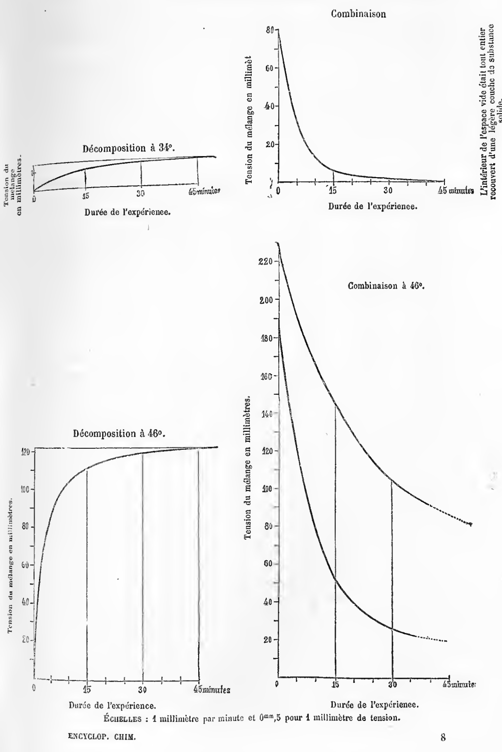
Ces tensions, qui augmentent très vite avec la température, satisfont à une formule de la forme $\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$, ainsi que l'indique la théorie mé-

canique de la chaleur pour toutes les questions du même genre (*Zeuner*, *Gründzüge der mechanischer Wärmetheorie*, 1866, p. 250).

III. — La vitesse de la réaction dans les deux phénomènes inverses de la décomposition et de la combinaison a été étudiée par M. Naumann avec un soin tout particulier. Ce sont des phénomènes extrêmement lents : l'établissement de l'équilibre à une température donnée exige depuis des heures jusqu'à des jours entiers, suivant le volume de l'espace dans lequel le carbamate d'ammoniaque peut se volatiliser.

Lorsque l'équilibre a été atteint à une température donnée, on peut, en élevant la température, produire une décomposition nouvelle et au contraire, en l'abaissant, une combinaison nouvelle. La vitesse de dissociation paraît augmenter avec la température. C'est ce qu'on peut voir par les tracés graphiques ci-après (expériences IV, VI, VII, IX et X, pages 19, 20, 21 du Mémoire de M. Naumann).

Fig. 12. — Courbes représentant la variation des tensions d'un mélange d'acide carbonique et d'ammoniac suivant la durée de l'expérience



Échelles : 1 millimètre par minute et $0^{mm},5$ pour 1 millimètre de tension.

Pour une même température, la vitesse de la réaction dépend de la surface offerte par le corps solide : lorsque cette surface est très grande, par exemple lorsque le corps se trouve tapisser tout l'intérieur des tubes où l'on opère, les phénomènes marchent beaucoup plus vite, tout en aboutissant toujours au même état d'équilibre.

Ces faits sont absolument semblables à ceux qui ont été observés pour la transformation allotropique du phosphore.

M. Naumann explique l'existence d'une tension limite en disant que lorsqu'elle est établie, il y a dans le même temps autant de molécules de carbamate d'ammoniaque détruites qu'il y en a de reformées par l'union des produits de la décomposition.

IV. — L'influence de *l'excès* de l'un des gaz sur la dissociation a été déterminée par M. Horstmann, par des expériences postérieures à celles de M. Naumann (*Annalen der Chemie*, 12 mai 1877, tome CLXXXVII). On introduisait l'acide carbonique et l'ammoniac en proportions connues dans un tube de 15 millimètres de diamètre disposé sur le mercure et placé dans une cave dont la température ne variait dans le cours d'une journée que de 0°,5 au plus ; on laissait l'expérience à elle-même pendant plusieurs heures de manière que la réaction fût complètement terminée et on lisait la hauteur du mercure qui déterminait la pression des deux gaz. On s'était assuré d'ailleurs que pour le cas particulier des deux gaz pris à équivalents égaux, les résultats obtenus concordaient sensiblement avec ceux de M. Naumann.

Lorsque l'un des gaz est en excès, l'expérience montre que la tension de vapeur du carbamate d'ammoniaque est moindre que dans un espace vide. Il en résulte que *l'excès de l'un des gaz fait obstacle à la dissociation.* Ce point fondamental peut être démontré directement et sans mesures quantitatives, par de simples expériences comparatives où l'on fait agir d'une part de l'air atmosphérique, de l'autre de l'acide carbonique ou de l'ammoniac. Si l'on introduit un gaz dans le tube à expériences renfermant du carbamate d'ammoniaque, l'équilibre qui existait est détruit parce que la quantité de vapeur précédemment produite ne suffit plus pour saturer le volume agrandi. Dans un gaz indifférent, l'équilibre se rétablit parce qu'il se développe de nouvelles vapeurs, et, comme cette vaporisation est extrêmement lente, on voit après l'introduction du gaz le mercure baisser très lentement. Au contraire, avec un gaz chimiquement actif, acide carbonique ou ammoniac, on voit le mercure remonter d'une hauteur qui est suivant les circonstances de 10 à 15 millimètres : il y a donc une condensation qui provient évidemment d'une combinaison due au gaz en excès.

Les deux gaz, acide carbonique et ammoniac, n'ont pas la même influence pour diminuer la tension de vaporisation du carbamate d'ammoniaque en présence duquel on les ajoute. L'expérience a montré à M. Naumann que toutes choses égales d'ailleurs, la tension de vapeur du carbamate d'ammoniaque est toujours plus grande dans l'acide carbonique que dans l'ammoniac. Nous reviendrons plus tard sur cette différence, à propos des théories émises sur la dissociation. M. Horstmann la rattache à la composition du carbamate d'ammoniaque qui est formé par l'union de 4 volumes d'ammoniac et de 2 volumes seulement

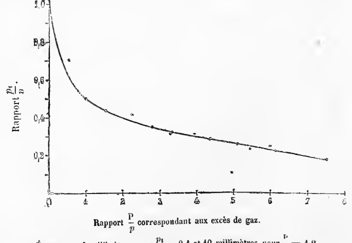
d'acide carbonique, soit 2 atomes de l'un des gaz pour 1 de l'autre. D'après lui, il ne doit pas en être de même pour un composé formé par l'union de volumes égaux des deux éléments : dans ce dernier cas, il y a en quelque sorte symétrie, et l'influence de l'excès de l'un des corps est la même quelle qu'en soit la nature. M. Friedel est arrivé en effet à ce résultat pour la combinaison fournie par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique.

Voici les résultats numériques obtenus par M. Horstmann :

CAS OU L'ACIDE CARBONIQUE EST EN EXCÈS.

Température.	Pression totale observée après le mélange π	Pression partielle du gaz en excès ajouté P	Différence $(P - \pi) = p_1$	Tension de vapeur du carbamate dans le vide à la température considérée p	Rapport $\left(\frac{P}{p}\right)$	Rapport $\left(\frac{p_1}{p}\right)$
degrés.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.
20,4	78,9	33,5	45,4	66,2	0,52	0,71
21,8	105,8	69,9	35,9	71,0	0,98	0,81
18,3	112,4	87,4	25,0	55,0	1,59	0,45
18,3	145,4	122,3	23,1	55,0	2,22	0,42
17,9	167,9	148,9	19,0	53,3	2,79	0,36
18,6	203,4	185,5	17,9	56,3	3,28	0,32
17,9	193,3	175,7	17,6	53,3	3,30	0,33
17,8	225,3	208,4	16,9	53,0	3,93	0,32
17,6	243,6	228,5	15,1	52,3	4,37	0,29
18,6	302,9	288,3	14,6	56,5	5,10	0,26
17,7	297,5	285,6	12,9	52,6	5,43	0,24
17,7	328,8	315,8	13,0	52,6	5,99	0,25
18,4	353,7	340,7	13,0	55,5	6,14	0,23
18,4	426,4	416,8	9,6	55,4	7,52	0,18

FIG. 13. — Courbe représentant l'action d'un excès d'acide carbonique sur l'ammoniac.



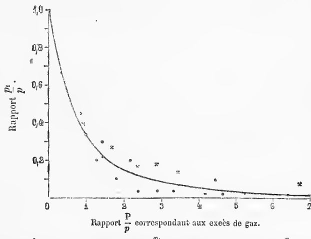
Rapport $\frac{P}{p}$ correspondant aux excès de gaz.

ÉCHELLES : 5 millimètres pour $\frac{p_1}{p} = 0,1$ et 10 millimètres pour $\frac{P}{p} = 1,0$.

CAS OU L'AMMONIAC EST EN EXCÈS.

Température.	Pression totale observée après le mélange π	Pression partielle du gaz en excès ajouté P	Différence $H - \pi = p_1$	Tension de vapeur du carbamate dans le vide à la température considérée. p	Rapport $\left(\frac{P}{p}\right)$	Rapport $\left(\frac{p_1}{p}\right)$
degrés.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.
21,8	69,5	24,4	45,1	70,9	0,36	0,67
20,6	75,2	35,4	39,8	65,3	0.54	0,61
20,8	86,9	57,1	29,8	66,2	0,86	0,45
17,7	68,9	48,6	30,3	52,6	0,92	0,39
20,8	88,5	66,1	22,4	66,2	1,00	0,34
22,0	103,5	89,1	14,4	72,1	1.24	0,20
20,8	108,1	93,4	14,7	66,2	1,41	0,22
20,4	111,8	92,6	19,2	64,3	1,44	0,30
17,3	99,7	86,0	13,7	51,2	1,68	0,27
21,7	132,1	125,2	6,9	70,4	1,78	0,10
20,7	154,5	141,6	12,9	65,8	2,15	0,20
17,3	128,0	119,0	9,0	51,2	2,33	0,17
21,7	168,1	165,8	2,3	70,4	2,36	0,03
17,4	155,5	146,4	9,1	51,5	2,84	0,18
21,6	203,3	201,2	2,1	69,9	2,88	0,03
21,7	235,0	232,9	2,1	70,4	3,31	0,03
17,1	180,3	173,3	7,0	50,5	3,43	0,14
20,6	231,1	226,4	4,7	65,3	3,47	0,07
21,8	293,6	292,2	1,6	70,9	4,15	0,02
20,8	295,6	289,2	6,4	66,2	4,43	0,10
21,6	325,9	324,8	1,1	69,9	4,61	0,02
21,9	374,5	372,2	2,3	71,5	5,24	0,03
20,5	417,4	416,2	1,2	64,8	6,42	0,02
17,8	359,8	355,3	4,5	53,0	6,71	0,08

Fig. 14. — Courbe représentant l'action d'un excès d'ammoniac sur l'acide carbonique.



Échelles : 5 millimètres pour $\frac{p_1}{p} = 0,1$ et 10 millimètres pour $\frac{P}{p} = 1,0$.

Les points ronds indiquent les expériences faites à des températures comprises entre 20°,4 et 22°,0 : les croix, les expériences faites à des températures comprises entre 17°,1 et 17°,8.

§ 4. — DISSOCIATION : SYSTÈMES HOMOGÈNES.

28. La plupart des déterminations numériques relatives à la dissociation s'appliquent à des systèmes non homogènes. Il est cependant très important d'étudier les systèmes homogènes, où le corps composé et ses deux éléments sont tous trois gazeux ou tous trois liquides. Comme l'a fait remarquer M. Berthelot, c'est seulement alors qu'il y a « contact parfait et incessant des particules » sans qu'aucune complication secondaire les écarte du champ de l'action chi» mique ». Ce sont donc les expériences de ce genre qui semblent pouvoir le mieux éclairer les questions relatives à l'affinité chimique.

Cette étude est plus vaste encore que les précédentes, car on peut se proposer d'étudier la limite et la vitesse de la réaction :

1° Quand les deux éléments sont en proportions atomiques;

2° Quand l'un des deux éléments est en excès;

3° Quand la réaction se fait en présence de corps poreux.

Nous suivrons, autant que possible, dans cette étude, l'ordre chronologique.

Rappelons tout d'abord les recherches fondamentales par lesquelles MM. Henri Sainte-Claire Deville et Debray ont démontré qu'à la pression ordinaire et à la température de 2800 degrés les 50 pour 100 environ d'une masse de vapeur d'eau se trouvent dissociés. Cette détermination résulte de la mesure de la température de combustion dans la flamme de l'hydrogène et de l'oxygène : on n'a pas eu encore occasion de l'effectuer à différentes pressions. (M. Deville, *Leçons faites à la Société chimique* le 18 mars 1864, p. 281, 282, 290, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2ᵉ semestre 1868, p. 1095.)

29. Bromhydrate d'amylène. — M. Würtz a étudié la densité de vapeur du bromhydrate d'amylène à diverses températures (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1865, tome LX, p. 729). Voici les résultats obtenus :

Point d'ébullition		113°
Densité de vapeur théorique.	de la combinaison $C^{10}H^{10},HI$	5,24
	du mélange ($C^{10}H^{10}$ + HI.)	2,62

Densités de vapeur observées :

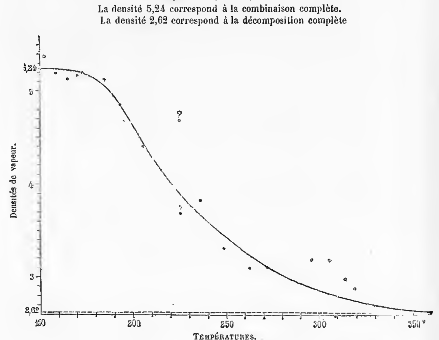
degrés.		degrés.	
à 153	5,37	à 225	4,69? / 3,68?
158,8	5,18	236,5	3,83
165	5,14	248	8,30
171,2	5,16	262,5	3,09
173,1	5,18	272	3,11
185,5	5,12	295	3,19
193,2	4,84	305,3	3,19
195,5	4,66	314	2,98
205,2	4,39	319,2	2,88
215	4,12	360	2,61

M. Würtz a fait voir en outre que l'acide bromhydrique et l'amylène peuvent se rencontrer sans dégager sensiblement de chaleur lorsque la température est celle où la densité de vapeur correspond à peu près à celle du mélange. Mais si l'on répète l'expérience à une température plus basse et à laquelle la densité

se rapproche de la densité théorique, le dégagement de chaleur est notable. (M. Würtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXII, p. 1186; M. Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, tome XVII, p. 138.)

Ces faits démontrent la dissociation du bromhydrate d'amylène, et ils font voir qu'elle augmente avec la température. Mais il n'est pas bien certain que dans les mesures de densité de vapeur, la limite de la décomposition ait toujours été atteinte. M. Würtz a reconnu lui-même que « le temps pendant lequel la vapeur » est maintenue à la température où l'on détermine la densité n'est pas sans » influence sur les nombres obtenus ». C'est la première observation sur la nécessité de tenir compte du *temps* dans l'étude des phénomènes de dissociation.

Fig. 15. — Courbe représentant les variations de la densité de vapeur du bromhydrate d'amylène avec la température.
La densité 5,24 correspond à la combinaison complète.
La densité 2,62 correspond à la décomposition complète



Échelles : 25 millimètres pour 1,0 de variation dans la densité de vapeur, 0mm,5 pour chaque degré de température.

On peut de la dissociation du bromhydrate d'amylène rapprocher celle de l'éther chlorydrique C^4H^5Cl qui, d'après M. Berthelot, se décompose en partie vers 400 degrés en éthylène et en acide chlorydrique et dont la décomposition devient totale vers 600 degrés.

30. Perchlorure de phosphore. — La densité de vapeur du perchlorure de phosphore a été l'objet de plusieurs déterminations dues princi-

palement à M. Cahours et à M. Würtz, et qui ont été diversement interprétées (1).

I. — Le perchlorure de phosphore, qui bout à la pression ordinaire entre 160 et 165 degrés, a une densité de vapeur très différente de celle qui correspondrait à 4 volumes. En réalité, lorsqu'il se vaporise, il éprouve une décomposition partielle qui est démontrée par tout l'ensemble des recherches faites sur ce sujet, et notamment par la couleur verdâtre de la vapeur, de plus en plus apparente à mesure que la température s'élève (M. Deville). Le mélange ($PhCl^3 + Cl^2$), produit par une décomposition complète, correspondrait à 8 volumes de vapeur. La densité est donc intermédiaire entre les nombres 7,21 et 3,61, qui correspondent à 4 volumes et à 8 volumes. On peut, au moyen de la densité de vapeur, calculer la fraction de la masse qui se trouve dissociée.

Considérons un équivalent en poids de $PhCl^5$. S'il restait tout entier à l'état de combinaison, il aurait une densité de vapeur égale à 7,22, et occuperait 4 volumes, c'est-à-dire le double du volume de 1 équivalent d'hydrogène. S'il était tout entier dissocié, sa densité de vapeur serait de 3,61, et il occuperait 8 volumes. En réalité, sa densité est D, de sorte que le volume est $4^{vol}\frac{7,22}{D}$.

Soit x la fraction en poids du perchlorure de phosphore, qui est resté à l'état de combinaison : $(1 - x)$ sera la fraction dissociée. Les volumes de ces deux portions sont respectivement $4x$ et $8(1-x)$ litres. On a donc :

$$4x + 8(1 - x) = 4 \times \frac{7.22}{D},$$

d'où :

$$x = 2 - \frac{7.22}{D}.$$

II. — *L'influence de la température* sur la dissociation du perchlorure de phosphore résulte des expériences faites par M. Cahours à la pression ordinaire, par M. Würtz ainsi que par MM. Troost et Hautefeuille à de faibles pressions; ces dernières étaient obtenues par MM. Troost et Hautefeuille directement au moyen d'un vide partiel, par M. Würtz en mêlant de l'air à la vapeur.

(1) M. Cahours, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XX, p. 369, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XXI, p. 625, et tome LXIII, p. 14; MM. Wanklyn et Robinson, *Comptes rendus*, tome LVI, p. 195 et 922; M. Deville, *Comptes rendus*, tome LXII, p. 1557, tome LXIII, p. 14 et tome LXXXIV, p. 713; M. Würtz, *Comptes rendus*, tome LXXVI, p. 601, *Bulletin de la Société chimique*, tome XIX, p. 451, année 1873, et *Association française pour l'avancement des sciences*, session de Bordeaux, 1872, p. 42, session de Lyon, 1873, p. 292; M. Debray, *Comptes rendus*, tome LXXVII, juillet 1873, p. 123; MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, année 1876, tome LXXXIII, p. 220, 233 et 975.

EXPÉRIENCES DE M. CAHOURS

à la pression de l'atmosphère.

Températures.	Densité de vapeur.	Rapport x de $PhCl^5$ combiné à $PhCl^5$ possible.	Rapport $1-x$ de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
degrés.			
182	5,078	0,58	0,42
190	4,987	0,55	0,45
200	4,851	0,51	0,49
230	4,302	0,32	0,68
250	3,991	0,20	0,80
274	3,840	0,12	0,98
288	2,67	0,03	0,97
289	3,69	0,04	0,96
300	3,654	0,02	0,98
327	3,656	0,02	0,98
336	3,656	0,02	0,98

EXPÉRIENCES DE M. WURTZ

Faibles pressions obtenues par la diffusion de la vapeur dans l'air.

Températures.	Pression partielle supportée par la vapeur diffusée.	Densité de la vapeur du perchlorure.	Rapport x de $PhCl^5$ combiné à $PhCl^5$ possible.	Rapport $1-x$ de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
degrés.	mill.			
129	170	6,63	0,91	0,09
Id.	165	6,31	0,86	0,14
Id.	191	6,18	0,83	0,17
137	148	6,47	0,88	0,12
Id.	243	6,46	0,88	0,12
Id.	234	6,42	0,87	0,13
Id.	281	6,48	0,89	0,11
Id.	269	6,54	0,90	0,10
145	311	6,70	0,92	0,08
Id.	307	6,33	0,86	0,14
Id.	391	6,55	0,90	0,10

EXPÉRIENCES DE MM. TROOST ET HAUTEFEUILLE

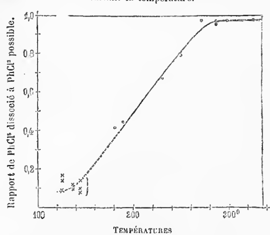
Faibles pressions obtenues directement par un vide partiel.

Températures.	Pression de la vapeur.	Densité de la vapeur du perchlorure.	Rapport x de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.	Rapport $1-x$ de $PhCl^6$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
degrés.	mill.			
144,7	247	6,14	0,82	0,18
148,6	244	5,964	0,79	0,21
150,1	225	5,886	0,77	0,23
154,7	221	5,619	0,72	0,29
167,6	221,8	5,415	0,67	0,33
175,8	253,7	5,235	0,62	0,30
178,5	227,2	5,150	0,60	0,40

Les expériences de M. Würtz, ainsi que celles de MM. Troost et Hautefeuille, ont eu surtout pour but d'étudier la densité de vapeur à des températures très basses par rapport au point d'ébullition habituel. Elles sont insuffisantes pour déterminer l'influence qui peut être propre à la pression elle-même, et c'est là un point qui réclamerait de nouvelles recherches.

MM. Troost et Hautefeuille ont fait aux expériences de M. Würtz des objections fondées sur ce qu'on n'a pas le droit de calculer la pression partielle propre au perchlorure comme si sa vapeur était un gaz parfait. C'est ce qui explique les différences trouvées dans les deux séries d'expériences pour une même température de 144°,7 à 145 degrés : d'un côté 6,14 : de l'autre, de 6,33 à 6,70. Quoi qu'il en soit, l'ensemble des résultats montre que la décomposition devient de plus en plus avancée à mesure que la température s'élève. Au delà de 300 degrés, la décomposition est sensiblement complète et la densité correspond à 8 volumes de vapeur.

FIG. 16. — Courbe représentant la dissociation de la vapeur du perchlorure de phosphore suivant la température.



Les nombres représentés par des points ronds correspondent aux expériences de M. Cahours : les nombres représentés par des croix, aux expériences de M. Würtz.

ÉCHELLES : 1 millimètre pour 0,1 de variation dans la fraction de dissociation; 0mm,25 pour chaque degré de température.

III. — *L'influence de l'excès* d'un des corps sur la limite de la dissociation résulte d'expériences où M. Würtz a déterminé la densité de vapeur du perchlorure de phosphore en présence d'un excès de protochlorure, $PhCl^3$: il trouve qu'alors on se rapproche du nombre correspondant à 4 volumes de vapeur. La dissociation est donc d'autant moins prononcée qu'elle s'effectue en présence d'un plus grand excès de l'un des corps constituants. Voici, à cet égard, les nombres que j'ai calculés à l'aide des résultats donnés par M. Würtz :

Températures.	Nombre d'équivalents de $PhCl^3$ en excès pour un équivalent de $PhCl^5$	Densité de vapeur donnée par l'expérience.
—	—	—
degrés.		
182	0	5,08 (M. Cahours).
176	0,85	6,88 (M. Würtz).
175	1,82	7,06 id.
165	2,91	7,25 Id.

Plusieurs des résultats de M. Würtz présentent encore diverses anomalies qui se conçoivent très bien d'après les difficultés de l'expérience. En outre, la méthode elle-même soulève des objections assez graves. MM. Troost et Hautefeuille ont fait remarquer que l'on n'a pas le droit d'appliquer aux mélanges gazeux de protochlorure et de perchlorure de phosphore la loi de Dalton, d'après laquelle la force élastique d'une vapeur serait la même lorsqu'on l'introduit soit dans le vide soit dans un gaz. Ils ont montré par des déterminations précises que la vapeur de protochlorure de phosphore est loin d'être un gaz parfait, car sa dilatation et sa compressibilité s'éloignent très notablement des valeurs théoriques. En employant les densités théoriques des vapeurs qui entrent dans un mélange pour calculer la force élastique de chacune d'elles, on obtient une somme de pressions supérieure à la pression totale donnée par l'expérience directe.

Ces critiques nous paraissent rendre incertaines les valeurs numériques des déterminations de M. Würtz, mais, à notre avis, elles en laissent intact le sens général. Or, l'ensemble de tous les résultats obtenus dans ces études est d'accord avec tout ce que nous savons de l'*action de masse*. C'est ce que M. Würtz a très nettement fait ressortir de la manière suivante : « Qu'une petite quantité de chlore se trouve en présence d'un grand excès de protochlorure de phosphore $PhCl^3$, ou que cette petite quantité de protochlorure se trouve en présence d'un excès de chlore, croyez-vous que, dans le premier cas, la petite quantité de chlore enveloppée de protochlorure ne soit pas, au moins en partie, saisie pour former du perchlorure? Nier qu'il en soit ainsi, ce serait méconnaître l'influence des masses. Il en résulte que si l'on chauffe du perchlorure de phosphore dans une atmosphère de protochlorure à la même température que précédemment, la dissociation n'aura pas lieu (?) ou sera amoindrie, puisque la petite quantité de chlore mise en liberté ira reconstituer du perchlorure avec l'excès de protochlorure. Telle est, selon moi, l'influence exercée par la vapeur de ce dernier corps sur la marche de la dissociation (1). » (*Association française pour l'avancement des sciences*, session de Lyon, 1873, p. 293.)

31. Acide iodhydrique. — Les expériences précédentes avaient été faites surtout en vue des questions relatives aux densités de vapeur. Elles étaient très loin de préciser les lois de la dissociation dans les systèmes homogènes. C'est pour combler cette lacune que j'ai fait sur l'acide iodhydrique des expériences multipliées. (*Association française pour l'avancement des sciences*, session de Lille, 26 août 1874 ; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 29 mars 1875, 2 juillet et 16 juillet 1877 ; *Annales de chimie et de physique*, 5e série, année 1877, tome XII, p. 145.)

(1) M. Würtz répond ici à une note de M. Debray, qui avait dit : « On ne peut donc pas admettre comme l'a fait dernièrement M. Würtz, dans son beau travail sur le perchlorure de phosphore, que la dissociation de ce corps en chlore et protochlorure soit empêchée par la présence d'un excès de protochlorure. Si l'illustre chimiste a trouvé pour le perchlorure une densité de vapeur plus grande que la densité habituelle, en le faisant vaporiser dans une grande quantité de protochlorure, cela peut tenir à ce que la rapidité avec laquelle un composé se dissocie dans un gaz inerte est moindre que lorsqu'il est chauffé seul. » (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, juillet 1873, p. 126.)

L'action de l'hydrogène sur la vapeur d'iode présente l'avantage d'être l'un des phénomènes de combinaison chimique les plus simples qu'on puisse concevoir : les deux éléments en présence sont mono-atomiques ; ils se combinent à l'état de vapeur ; les températures auxquelles se font les réactions sont assez élevées pour que les gaz se rapprochent beaucoup de l'état de gaz parfait ; enfin les phénomènes thermiques qui accompagnent la combinaison n'ont rien de très énergique (1). (Cette combinaison, d'après les recherches les plus récentes de M. Berthelot, se fait en *absorbant* 800 calories par équivalent.)

Le fait de la dissociation de l'acide iodhydrique avait déjà été établi en 1867 par M. Hautefeuille (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXIV, année 1867, 1er semestre, p. 608). Lorsqu'on chauffe au delà de 200 degrés, soit de l'acide iodhydrique, soit un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode, on constate que dans les deux cas l'état chimique se modifie : l'acide iodhydrique se décompose, l'hydrogène et l'iode se combinent. Ainsi un ballon scellé plein d'acide iodhydrique pur prend, lorsqu'on le chauffe, la couleur violet intense caractéristique de la vapeur d'iode. Si au contraire on chauffe un ballon scellé contenant de l'hydrogène et de l'iode, puis qu'on l'ouvre sur l'eau, on verra ce liquide prendre une teinte rouge violet au lieu de la teinte jaunâtre qu'ont les dissolutions aqueuses d'iode : c'est qu'il y a eu formation d'acide iodhydrique qui dissout l'iode beaucoup plus facilement que ne le fait l'eau pure.

I. — Étudions d'abord *la vitesse* de ces réactions dans un système gazeux où l'hydrogène et la vapeur d'iode se trouvent à équivalents égaux. Cette vitesse varie à la fois avec la température et avec la pression.

On est frappé tout d'abord de l'extrême rapidité suivant laquelle la vitesse de la réaction croît avec la température. A 440 degrés, l'équilibre est presque atteint au bout d'une heure ; à 350 degrés, pour y arriver, il faut compter par jours ; à 260 degrés, par mois. Il se trouve ainsi qu'à 260 degrés, la décomposition de l'acide iodhydrique est l'une des plus lentes qu'on ait étudiée en chimie minérale : elle rappelle sous ce rapport certaines réactions de chimie organique, et ce caractère commun résulte sans doute de la faible intensité des phénomènes thermiques. Pour préciser, il suffit de dire qu'à 260 degrés, en un mois entier, on décompose à peine 2 pour 100 d'acide iodhydrique, la pression étant de deux atmosphères ; en chauffant pendant le même temps de l'hydrogène et de l'iode gazeux, un tiers seulement de la masse passe à l'état de combinaison : les deux autres tiers restent libres. Mais à des températures plus élevées, la réaction, de

(1) Le sens même de ce phénomène thermique est peut être encore un peu incertain. M. Berthelot, d'après ses dernières recherches (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 9 avril 1877, p. 679), admet que les deux corps, en se combinant gazeux, absorbent 800 calories par équivalent ; mais ce nombre n'est point un résultat immédiat de l'expérience comme celui qui se rapporte à la combinaison directe de l'hydrogène à l'iode solide en présence de l'eau (MM. Favre, Silbermann, Thomsen et Berthelot). Autrefois, M. Berthelot admettait que l'hydrogène et l'iode gazeux, en se combinant, dégagent 1400 calories par équivalent (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1867, 1er semestre, p. 64, et année 1868, 1er semestre p. 105). La difficulté de ces déterminations explique ces différences. Enfin il faudrait par le calcul et au moyen de chaleurs spécifiques que l'on ne connaît pas bien, évaluer ce que deviennent ces quantités de chaleur aux températures de 350 et de 440 degrés employées dans les expériences décrites ici.

quelque système que l'on parte, se fait beaucoup plus vite, comme le montrent les résultats ci-dessous obtenus après huit heures de chauffe à des pressions de 2 atmosphères :

Températures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total au bout de 8 heures, en partant : de l'acide iodhydrique.	du mélange d'hydrogène et d'iode.
degrés.		
350	0,03	0,69
440	0,22	0,25

La pression fait varier également la vitesse de la combinaison de l'hydrogène et de l'iode. On tend bien plus vite vers l'équilibre lorsque le système gazeux est à une forte pression, c'est-à-dire lorsque les molécules sont très rapprochées les unes des autres : dans les systèmes gazeux raréfiés, l'équilibre est bien plus lent à s'établir. On conçoit du reste très bien ces résultats, car quand les molécules de deux corps sont très éloignées les unes des autres, elles ont beaucoup moins de chances de se rencontrer de manière à produire une combinaison.

Ainsi partons de l'iode et de l'hydrogène libres, chauffés à 350 degrés, et cherchons la fraction de la masse totale qui reste non combinée au bout de huit heures : nous trouverons :

A la pression de	4	atmosphères....	0,44	libres, soit	0,56	combinés.
—	2	—	0,69	—	0,31	—
—	1	—	0,97	—	0,03	—

Au bout de trente-quatre heures, nous aurons :

A la pression de	4	atmosphères....	0,29	libres, soit	0,71	combinés.
—	2	—	0,48	—	0,52	—
—	1	—	0,61	—	0,39	—

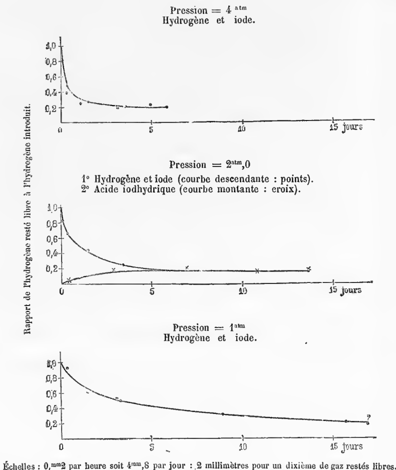
Les données numériques et les tracés graphiques ci-dessous expriment en détail ces différences :

Hydrogène et vapeur d'iode chauffés à 350 degrés.						Acide iodhydrique chauffé à 350 degrés.	
Pression de 4atm,0.		Pression de 2atm,0.		Pression de 0atm,9.		Pression de 2atm,0.	
Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
8	0,40	3	0,88	8	0,97	9	0,03
8	0,48	8	0,69	34	0,61	70	0,20
23	0,25	34	0,48	75	0,53	167	0,21
33 ½	0,23?	76	0,29	79 ½	0,48?	259	0,186
72	0,21	327	0,185	215	0,35		
76	0,22			377	0,22		
117	0,22			407	0,18??		
140	0,22						

Les séries d'expériences faites aux pressions de 4 atmosphères et de 2atm,3 ne paraissent pas suffisantes pour déterminer la limite : à la pression de 4 atmosphères, il aurait fallu prolonger davantage la réaction, ce qui n'a pas été possible à cause de la rupture des ballons en verre.

Les séries d'expériences faites à la pression de 2atm,0 soit avec l'acide iodhydrique, soit avec le mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode concordent pour fixer la limite dans ce cas à 0,186 environ

Fig. 17. — Courbes représentant la proportion de gaz restés libres dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode à volumes égaux ou dans l'acide iodhydrique chauffés à la température de 350 degrés.



Échelles : 0,mm2 par heure soit 4mm,8 par jour : 2 millimètres pour un dixième de gaz restés libres.

Les longueurs horizontales représentent le temps en jours. Les longueurs verticales représentent le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène introduit (hydrogène libre persistant si l'on part de l'iode et de l'hydrogène; mis en liberté si l'on part de l'acide iodhydrique).

II. — La *grandeur de la limite* varie elle-même avec la température et la pression, mais d'une manière beaucoup plus restreinte que la vitesse. Rien, dans les expériences faites à ce sujet, n'appuie l'opinion d'après laquelle la limite de la dissociation, dans les systèmes homogènes, varierait par sauts brusques.

Avec la température, la limite change d'une matière notable; de même que pour les autres phénomènes de dissociation, la décomposition est d'autant plus prononcée que la température est plus élevée. En effet, en partant d'hydrogène et de vapeur d'iode chauffés à équivalents égaux dans des vases clos où le mé-

lange gazeux exerce une pression d'environ deux atmosphères, on a obtenu :

Températures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
—	—
degrés.	
350	0,19
440	0,25

Avec la pression, les variations de la limite sont faibles : cependant en les étudiant à 440 degrés, je les ai trouvées, toute discussion faite, bien réelles : *dans les gaz très condensés, la combinaison de l'iode à l'hydrogène est un peu plus complète que dans les gaz très dilués.*

Cette conclusion a pour base les expériences suivantes :

Hydrogène et vapeur d'iode chauffés à 440 degrés.							
Pression de $4^{atm},5$.		Pression de $2^{atm},3$.		Pression de $0^{atm},9$.		Pression de $0^{atm},2$.	
Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
1,85	0,24	0,33	0,31	24,5	0,27	119	0,297
22	0,24	9,5	0,25	25	0,25	119	0,292
22	0,24	18	0,26				

Tout porte à croire que les dernières expériences de chacune de ces séries ont été suffisamment prolongées pour que la limite soit atteinte. Dès lors, la fraction de décomposition de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène introduit est :

Pression.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
—	—
atm.	
4,5	0,24
2,3	0,25
0,9	0,26
0,2	0,29

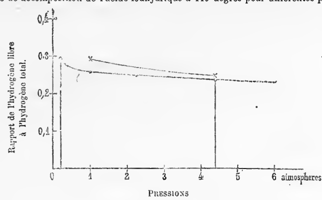
Ces différences augmenteraient même encore si l'on tenait compte de la correction nécessitée par une petite attaque du verre à la température de 440 degrés (1).

(1) Pour la plupart des autres causes d'erreurs, les corrections dont il faudrait tenir compte ne feraient qu'augmenter encore davantage les différences signalées entre les résultats des expériences faites à différentes pressions

Elle a pu être évaluée au moyen d'expériences comparatives où l'on introduisait d'avance dans des ballons, en même temps que l'hydrogène et l'iode, des morceaux de verre dont on avait mesuré la surface. Il en résulte que la fraction de décomposition observée doit être légèrement augmentée (*Annales de chimie et de physique*, année 1877, tome XII, p. 196). Ainsi

à la pression de $4^{atm},5$ au lieu de 0,24, on doit compter **0,25**,
— $0^{atm},9$ — 0,26, — **0,30**.

Fig. 18. — Courbe représentant le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, c'est-à-dire la limite de décomposition de l'acide iodhydrique à 440 degrés pour différentes pressions.



Échelles : 10 mill. pour une atmosphère et 10 mill. pour 0,1 d'acide iodhydrique décomposé.

Les ordonnées des points ronds représentent le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total calculé sans tenir compte de l'attaque du verre. Les ordonnées des croix représentent le même rapport calculé en tenant compte de cette attaque pour huit heures de chauffe.

Si ces différences ne sont pas plus prononcées, cela tient sans doute à une circonstance sur laquelle il n'est pas inutile de fixer l'attention. Ce qui influe surtout ici, ce sont les distances entre des molécules des corps réagissants : or, ces distances varient beaucoup moins rapidement que la pression, puisque la pression est proportionnelle au cube des intervalles moléculaires d'un gaz. Soit d cet intervalle pour la pression $4^{atm.},5$; on a :

Pression.	Intervalles moléculaires.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
—	—	—
atm.		
4,5	d	0,24
2,3	$1,25\,d$	0,25
1,0	$1,65\,d$	0,26
0,2	$2,82\,d$	0,29

III. — L'*excès* de l'un des éléments ou, suivant l'expression classique, l'*action de masse* modifie considérablement les conditions de l'équilibre, telles qu'elles viennent d'être définies.

De même que dans le cas d'équivalents égaux, l'équilibre est plus lent à

s'établir quand les systèmes gazeux sont raréfiés : on constate également que les variations de la pression ne modifient qu'assez peu la limite de la combinaison.

Mais ce qui est surtout frappant, c'est l'importance des modifications que subit la grandeur de la limite dès qu'on change les rapports anatomiques. L'effet principal de l'action de masse est de donner de la stabilité à la combinaison : la dissociation est d'autant moindre qne l'un des éléments est en plus grand excès : ainsi une même quantité d'acide iodhydrique, soumise à l'action de la chaleur, se conservera d'autant mieux qu'elle sera en présence d'un plus grand excès d'hydrogène. Ce résultat se conçoit très bien ; en effet, quand on met de l'iode en présence d'un grand excès d'hydrogène, il est naturel de penser que la petite quantité d'iode enveloppée d'hydrogène est saisie presque toute entière pour former de l'acide iodhydrique, beaucoup plus énergiquement que quand il y a en présence un nombre égal d'atomes des deux corps.

Les déterminations ont été faites en mettant une même quantité d'hydrogène en rapport successivement avec 1, 3/4, 1/2, 1/4 de son équivalent d'iode. Deux séries d'expériences distinctes se rapportent l'une à de fortes, l'autre à de faibles pressions ($2^{atm},9$ et $0^{atm},5$ d'hydrogène à 440 degrés). Les résultats relatifs à la limite qui caractérise l'équilibre peuvent être présentés sous deux formes distinctes.

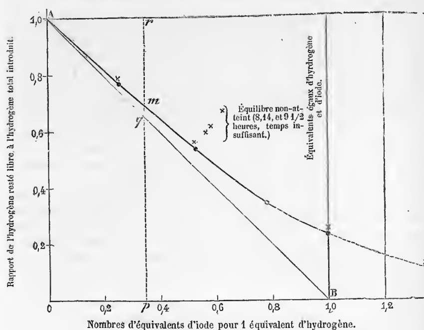
1° On calcule directement d'après l'expérience le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total introduit ; si, en partant de l'acide iodhydrique pur, ce rapport est de 0,24, c'est que les 0,24 de ce gaz ont été décomposés. Les résultats obtenus pour une pression d'hydrogène égale à $2^{atm},3$ sont exprimés ci-dessous, tant sous forme numérique que sous forme graphique.

HYDROGÈNE ET VAPEUR D'IODE CHAUFFÉS A 440 DEGRÉS EN PROPORTIONS VARIABLES, LA PRESSION RESTANT CONSTANTE.

Durée de l'expérience en heures.	Pression à 440° de l'hydrogène seul.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.		
	atm.				
»	2,20	1,000	0,240*	(M. G. Lemoine)	
5	2,33	0,784	0,350	id.	
4	2,33	0,527	0,547	id.	
22 ½	2,31	0,258	0,774	id.	
26	0,37	1,360	0,124 ?	(M. Hautefeuille)	
»	0,45	1,000	0,260*	(M. G. Lemoine)	
8	0,41	0,623	0,676	id.	Ces trois expériences qui ont duré respectivement 8 heures, 14 heures et 9 h. 1/2 n'étaient pas assez prolongées et la limite n'était pas atteinte.
14	0,45	0,580	0,614	id.	
9 ½	0,46	0,561	0,600	id.	
22	0,48	0,526	0,563	id.	
22 ½	0,48	0,256	0,794 ?	id.	

* Les nombres relatifs aux équivalents égaux résultent de la série d'expériences ci-dessus où la pression du mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode pris à équivalents égaux était de $4^{atm},5$ soit $2^{atm},22$ pour l'hydrogène seul, ou de $0^{atm},9$ soit $0^{atm},45$ pour l'hydrogène seul.

Fig. 19. — Courbe représentant le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode chauffés à 440 degrés en proportions variables. Le volume d'hydrogène OA = OB est constant et en excès par rapport à l'iode.



Echelles : $7^{mm},5$ représentent 0,1 équivalent d'iode pour 1 équivalent d'hydrogène ; $7^{mm},5$ représentent 0,1 d'hydrogène resté libre pour 1,0 d'hydrogène introduit.

La courbe qui réunit les points ronds représente les expériences à de fortes pressions
Les croix représentent les expériences à de faibles pressions.

En considérant les volumes gazeux pour un point m de la courbe, pm est le volume d'hydrogène resté libre, mr le volume d'hydrogène combiné et par conséquent le volume de vapeur d'iode combiné ; le volume de vapeur d'iode introduit $= Ar = rq$ (puisque AB est incliné à 45 degrés); mq est donc le volume d'iode non combiné.

Le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible est donc celui des longueurs mq et rq.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

Si pour une quantité infiniment petite d'iode il n'y avait plus dissociation, la courbe serait tangente à AB; c'est ce qui n'a pas lieu.

2° On déduit de là par un calcul facile, ou au moyen de la courbe, le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique *possible*, c'est-à-dire à ce qui se formerait si tout l'iode était pris par l'hydrogène ; dans le cas où la pression propre à l'hydrogène est à la température de 440 degrés de $2^{atm},3$, on trouve :

Rapport du nombre d'équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de HI dissocié à HI possible.	Rapport de HI persistant à HI possible.
1,000 H + I	0,24	0,76
1,000 H + 0,784 I	0,17	0,83
1,000 H + 0,527 I	0,14	0,86
1,000 H + 0,258 I	0,12	0,88

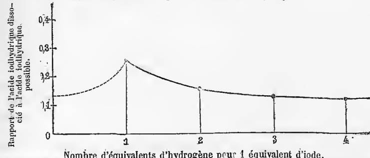
On peut encore de ces mêmes données déduire les résultats que l'on obtien-

drait en conduisant l'expérience d'une manière un peu différente, c'est-à-dire en faisant réagir dans un même vase clos 1 équivalent (127 grammes) d'iode successivement sur 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène en excès. Supposons la capacité du vase telle qu'à 440 degrés, la pression totale du système gazeux soit $0^{atm},9$; évaluons le rapport qui existe entre l'acide iodhydrique dissocié et l'acide iodhydrique possible, c'est-à-dire la quantité qui se formerait si la totalité de l'iode entrait en combinaison. Il résulte de l'expérience qu'à 440 degrés l'équilibre est atteint pour les nombres ci-dessous :

Composition du système introduit.	Rapport de HI dissocié à HI possible.	Rapport de HI persistant à HI possible.
H + I	0,26	0,74
2H + I	0,16	0,84
3H + I	0,13?	0,87
4H + I	0,12	0,88

La courbe ci-dessous représente ces résultats.

Fig. 20. — Courbe représentant le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible dans un système gazeux où 1 équivalent de vapeur d'iode est chauffé à la température de 440 degrés en présence de quantités variables d'hydrogène.



Échelles : 20 mill. pour chaque équivalent d'hydrogène; $7^{mm},5$ pour 0,1 d'acide iodhydrique dissocié.

On peut remarquer que pour l'acide iodhydrique, le caractère de la dissociation semble toujours subsister, quelle que soit l'inégalité dans les proportions atomiques. Les nombres et la courbe ci-dessus semblent montrer que lorsqu'on fait croître indéfiniment la quantité d'hydrogène en présence de l'iode, les 10 à 12 pour 100 de l'acide iodhydrique possible restent décomposés. Ainsi en *augmentant indéfiniment la masse de l'un des corps par rapport à l'autre, on ne tendrait probablement pas vers une combinaison totale* (1).

On voit enfin que toutes ces variations résultant de l'action de masse se font d'une manière progressive, et non point par sauts brusques.

IV. — La présence d'un *corps poreux* facilite extrêmement les réactions qui, dans les études précédentes, étaient dues à la chaleur seule. L'action de pré-

(1) M. Berthelot considère cette conclusion comme peu vraisemblable (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 87). Elle me paraît néanmoins conforme à l'ensemble des faits observés pour l'acide iodhydrique, aussi loin du moins que l'expérience a pu aborder cette question jusqu'ici.

sence des corps poreux a depuis longtemps été signalée. Pour l'iode et l'hydrogène, M. Corenwinder avait montré, dès 1851, que la combinaison se produit directement vers 300 ou 400 degrés sous l'influence de la mousse de platine (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXIV). En 1867, M. Hautefeuille reconnaissait que la mousse de platine provoque également la décomposition de l'acide iodhydrique; de plus ces deux réactions inverses se font jusqu'à une seule et même limite (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXIV, année 1867, 1er semestre, p. 608; *Bulletin de la Société chimique*, tome VII, p. 203). Seulement, à cette époque, l'action de la chaleur seule n'avait pas été assez étudiée pour qu'on pût comparer les deux phénomènes.

Il résulte de mes expériences qu'à une même température, la limite commune qui caractérise soit la décomposition de l'acide iodhydrique, soit la combinaison de l'iode avec l'hydrogène est à très peu près la même quand on la produit très lentement sous la seule influence de la chaleur, ou très rapidement par les corps poreux. Ainsi à 350 degrés, en opérant en présence de la mousse de platine, M. Hautefeuille a donné pour cette limite 0,19; en opérant avec l'influence de la chaleur seule, à une pression de 2 atmosphères, j'ai trouvé 0,186.

Quelle est, d'après cela, la différence entre l'action de la chaleur et celle des corps poreux sur l'acide iodhydrique ou sur les mélanges d'hydrogène et d'iode? C'est qu'avec les corps poreux on arrive presque immédiatement à la limite qui caractérise l'équilibre; sous l'influence de la chaleur seule, on ne l'obtient que plus ou moins lentement. Ainsi à 350 degrés, à la pression de deux atmosphères, la limite 0,186 n'est atteinte qu'au bout de 250 à 300 heures.

Or, cette différence est précisément de même ordre que celle que l'on observe en variant la pression des systèmes gazeux. Dans les gaz très raréfiés, l'équilibre est très lent à s'établir; il se produit plus vite dans les gaz très condensés, et d'autant plus rapidement que la pression est plus forte, c'est-à-dire que le rapprochement des molécules est plus grand.

Nous sommes ainsi amenés à identifier l'effet des corps poreux et l'effet d'une augmentation de pression dans les systèmes gazeux. On peut conclure logiquement que les corps poreux ne produisent leurs réactions si singulières qu'à cause de la condensation toute physique qu'ils opèrent sur les gaz (1). Ils ne font que hâter une réaction qui se serait produite toute seule, mais avec une lenteur excessive, en employant la chaleur seule. En d'autres termes, ces expériences donnent *l'explication physique du rôle chimique des corps poreux.*

V. — Sous l'influence de la *lumière solaire*, la décomposition de l'acide iodhy-

(1) Sur la condensation des gaz par les corps poreux, voir les expériences récentes de M. Joulin, résumées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, avril 1880, et développées dans les *Annales de chimie et de physique*, mars 1881, p. 398. Voir également les recherches de M. Favre, *Comptes rendus*, tome LXVIII, p. 1306 et 1520; tome LXXVI, p. 649; tome LXXVIII, p. 1257. Voir encore les expériences de M. Smith, *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, tome II, p. 135. — M. Gibbs a développé sur l'interprétation du rôle chimique des corps poreux des considérations théoriques intéressantes dont les conclusions sont les mêmes que celles auxquelles vient de nous conduire l'expérience (*Transactions of the Connecticut academy of arts and science*, volume III, première partie, p. 201). — M. Berthelot a traité le même sujet dans son *Essai de mécanique chimique*, tome II, pages 27, 67, 78, et précédemment dans les *Annales de chimie et de physique*, année 1869, tome XVIII, p. 85.

drique qui n'est que partielle dans toutes les expériences précédentes devient au contraire illimitée. En un mois d'insolation, j'ai pu à la température ordinaire décomposer 80 pour 100 d'acide iodhydrique tandis qu'à 265 degrés, en chauffant jour et nuit pendant un mois, on met à peine 2 pour 100 d'hydrogène en liberté, tout en restant encore très loin de l'état d'équilibre. Nous reviendrons plus loin sur cette comparaison.

32. Combinaison de l'oxyde de méthyle à l'acide chlorhydrique. — M. Friedel a examiné en détail la dissociation de la combinaison moléculaire que forment l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique en s'unissant à volumes égaux $(C^2H^3O)^2 + HCl$ (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 1er semestre, p. 386 et 529, et 2e semestre, p. 160 et 281). Cette étude faite un peu après celle de l'acide iodhydrique que nous venons de résumer, a donné des résultats analogues. Ces deux exemples diffèrent surtout en ce que dans le cas du chlorhydrate d'oxyde de méthyle, il y a contraction par le fait de la combinaison, et qu'en outre la dissociation se fait presque instantanément, de manière qu'il n'y a pas lieu d'en étudier la vitesse.

La combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique se produit, en même temps que l'oxyde de méthyle monochloré, lorsqu'on fait réagir sous l'influence de la lumière le chlore gazeux sur l'oxyde de méthyle gazeux. C'est un corps liquide à de basses températures et qui bout entre — 1 degré et — 3 degrés, tandis que l'oxyde de méthyle distille, à la pression ordinaire, dès — 23 degrés. On peut admettre qu'il résulte de la combinaison à volumes gazeux égaux des deux composants avec condensation de moitié. Mais ce n'est là qu'une composition limite : même à l'état liquide, la dissociation a déjà commencé, et le composé liquide tient en dissolution une certaine quantité des deux éléments gazeux. Au moment de la distillation, la composition change sans que la décomposition soit totale : cette dissociation varie avec la température, avec la pression, avec l'excès de l'un des éléments. M. Friedel a établi l'influence de ces différentes causes en déterminant, dans un grand nombre de cas, soit la densité de vapeur du mélange, soit simplement la contraction produite par la réunion des deux gaz composants. Ces mesures suffisent pour calculer tous les éléments du problème; on remarque que 1 volume d'acide chlorhydrique, en se combinant à 1 volume d'oxyde de méthyle, donne seulement 1 volume du composé. Les densités de vapeur théoriques sont dès lors :

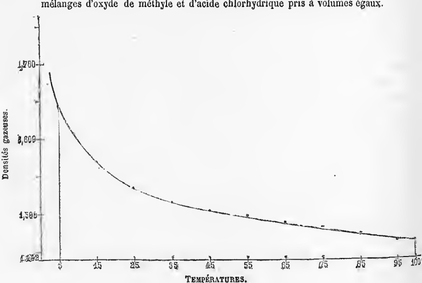
Oxyde de méthyle	$46 \times \frac{0,0692}{2}$	$= 1,592,$
Acide chlorhydrique	$36,5 \times \frac{0,0692}{2}$	$= 1,263,$
Combinaison, supposée réalisée complètement	$82,5 \times \frac{0,0692}{2}$	$= 2,854,$
Mélange à volumes égaux (1)		1,43.

(1) En réalité dans la première et dans la deuxième série d'expériences relatives, l'une à l'influence de la température, l'autre à l'influence de la pression, les deux gaz n'étaient pas rigoureusement à volumes égaux. Le mélange employé contenait 119 volumes d'oxyde de

I. — L'*élévation de température* augmente comme d'ordinaire la dissociation. D'après les tracés graphiques publiés par M. Friedel, les densités de vapeur sont, en effet, pour une même pression de 1 atmosphère environ :

Si la combinaison était totale.................		2,884
En réalité, à la température de.......	5°	1,645
—	15	1,570
—	25	1,537
—	35	1,516
—	45	1,506
—	55	1,498
—	65	1,488
—	75	1,483
—	85	1,474
—	95	1,467
Si la décomposition était totale.......		1,430 ou 1,442 avec le mélange gazeux employé par M. Friedel.

Fig. 21. — Courbe représentant les variations de la densité, à différentes températures, pour les mélanges d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique pris à volumes égaux.



Échelles : 1 millimètre pour 1 degré de température et 20 mill. pour 0,1 d'accroissement dans la densité gazeuse.

Avec la combinaison totale, la densité serait 2,884 ; avec la décomposition totale, 1442 (ces nombres s'appliquant au mélange gazeux qui a été étudié par M. Friedel et qui n'est pas exactement en proportions atomiques).

II. — La *pression* change également la grandeur de la dissociation, car elle produit dans la densité de vapeur des changements considérables : les variations de la pression ne sont pas du reste proportionnelles aux variations de la tempéra-

méthyle pour 100 volumes d'acide chlorhydrique. Une pareille composition conduit à la densité 1,442 pour le cas du mélange physique des éléments, soit 2,884 pour le cas de la combinaison totale (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 2e semestre, p. 241.)

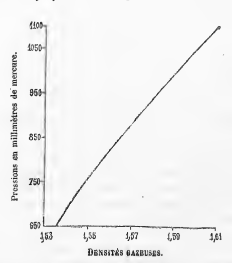
ture : la ligne qui les représente en fonction l'une de l'autre est une courbe et non une droite.

D'après les tracés graphiques publiés par M. Friedel, les densités de vapeur observées sont pour des températures de 20°,8 environ :

Si la décomposition était totale.............			1,430
A la pression............	670^{mm}	de mercure	1,537
—	750	—	1,548
—	850	—	1,565
—	950	—	1,583
—	1050	—	1,602
—	1100	—	1,611
Si la combinaison était totale...............			2,854

Les expériences faites avec addition d'un gaz inerte, tel que l'air sec, montrent que la contraction est réduite comme par une diminution de pression ; les deux gaz acide chlorhydrique et oxyde de méthyle étant mélangés préalablement, si l'on vient à y ajouter de l'air, le volume total est plus grand que la somme des deux volumes gazeux mesurés à l'avance ; au lieu d'une contraction qui se produit par l'addition d'acide chlorhydrique ou d'oxyde de méthyle, il y a une détente.

Fig. 22. — Courbe représentant les variations de la densité des mélanges d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle pris à volumes égaux suivant les variations de pression.



Échelles : 59 mill. pour 0,1 de variation dans la densité gazeuse et 116 mill. pour 1000 mill. de variation de pression.

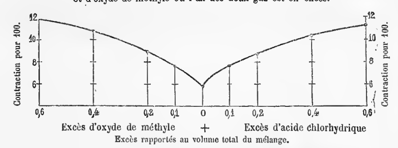
III. — L'*excès* de l'un des éléments s'oppose à la dissociation. Ce fait important, qui concorde entièrement avec les expériences relatives à l'acide iodhydrique, a été établi en mélangeant sur le mercure les deux gaz composants, et en lisant directement la contraction après un certain temps. Exprimons les résultats de l'expérience par une courbe : prenons pour abscisses les excès de l'un des corps

rapportés au volume total du mélange; prenons pour ordonnées les contractions rapportées au double du volume du gaz le moins abondant dans le mélange, c'est-à-dire à la quantité totale du gaz pouvant se combiner. On trouve qu'il y a à très peu près symétrie dans les résultats, lorsque c'est l'oxyde de méthyle au lieu de l'acide chlorhydrique qui est mis en excès.

D'après les tracés graphiques publiés par M. Friedel, les données numériques sont les suivantes, lorsque la température est d'environ 20 degrés et la pression après le mélange voisine de 760 millimètres.

Excès d'oxyde de méthyle..... (par rapport au volume total du mélange).	= 0	Contraction..... (par rapport au double du volume du gaz le moins abondant).	= 5,8 %
	0,10		7,7
	0,20		8,9
	0,40		10,8
	0,60		11,8
Excès d'acide chlorhydrique... (par rapport au volume total du mélange).	= 0		5,8
	0,10		7,7
	0,20		8,6
	0,40		10,4
	0,60		11,2

Fig. 23. — Courbe représentant la contraction dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle où l'un des deux gaz est en excès.



Échelles : 17 millim. pour une contraction de 10 pour 100 par rapport au double du volume du gaz le moins abondant : $7^{mm},5$ pour 0,1 de l'un des gaz en excès pour un volume du mélange égal à 1.

IV. — Nous avons tenu à présenter les résultats des expériences de M. Friedel exactement sous la même forme que ce savant. Mais il nous semble qu'il y a quelque intérêt à montrer comment, par des calculs très simples, on peut en déduire la *fraction de dissociation*, c'est-à-dire la proportion du composé d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique qui se trouve décomposée en ses deux éléments.

Dans le cas des réactions en proportions atomiques, c'est la densité du mélange qui est donnée par l'expérience. La combinaison se forme avec condensation de moitié : un mélange fait en proportions atomiques aurait pour densité 1,43; si la combinaison était complète, la densité serait $2 \times 1,43$. Considérons le cas intermédiaire où une fraction $\frac{y}{p}$ du système gazeux est dissociée, p étant le poids total dans un litre, y étant le poids dissocié.

Évaluons pour ce volume de 1 litre, où la pression totale est P, les pressions

séparées du mélange et de la combinaison. On sait qu'en général si π est le poids d'un gaz, V son volume, D sa densité, P sa pression, t sa température, on a la relation :

$$\pi = V \times \frac{1^{gr},293}{1+\alpha t}\,\frac{P}{760} \times D,$$

d'où

$$P = \frac{\pi}{D}\,\frac{760}{V}\,\frac{1+\alpha t}{1^{gr},223}.$$

La pression est donc proportionnelle :

Pour tout l'ensemble (densité d), à................ $\frac{p}{d}$

Pour la portion dissociée (densité 1,43), à......... $\frac{y}{1,43}$

Pour la portion combinée (densité $2 \times 1,43$) à...... $\frac{p-y}{2 \times 1,43}$.

On a donc :

$$\frac{p}{d} = \frac{y}{1,43} + \frac{p-y}{2 \times 1,43}.$$

D'où :

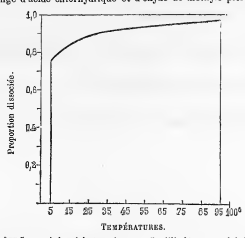
$$\frac{y}{p} = \frac{2,88}{d} - 1.$$

Introduisons dans cette formule les nombres donnés plus haut pour la densité ; nous aurons :

Température.	Proportion $\frac{y}{p}$ dissociée à diverses températures.
degrés.	
5	0,75
15	0,84
25	0,88
35	0,90
45	0,92
55	0,93
65	0,94
75	0,95
85	0,96
95	0,97

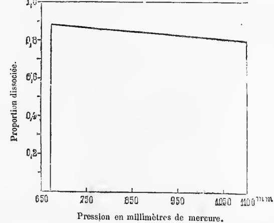
Pression.	Proportion $\frac{y}{p}$ dissociée à la même température et à différentes pressions.
millim.	
670	0,88
750	0,86
850	0,84
950	0,82
1050	0,80
1100	0,79

Fig. 24. — Courbe représentant la proportion de la masse dissociée à différentes températures dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle pris à volumes égaux.



Echelles : 0mm,5 pour 1 degré de température : 5 millimètres pour 0,1 d'accroissement dans la proportion de la masse dissociée.

Fig. 25. — Courbe représentant la proportion de la masse dissociée à différentes pressions dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle pris à volumes égaux.



Pression en millimètres de mercure.

Echelles : 12 millimètres pour 100 millimètres de pression : 5 millimètres pour 0,1 d'accroissement dans la proportion de la masse dissociée.

V. — Dans le cas où l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique ne sont plus en proportions atomiques, le calcul qui permet d'obtenir la fraction de dissociation est un peu plus compliqué.

Reprenons la formule générale qui donne le poids π d'un gaz en fonction de son volume V, de sa pression P et de sa densité D par rapport à l'air :

$$\pi = V \times \frac{1,293}{1+\alpha t}\frac{P}{760} \times D = c \times VPD,$$

en appelant c une constante.

Soit dans un volume de 1 litre à la pression P, un poids p, formé par un mélange d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique à équivalents égaux, soit $\frac{46,0}{82,5}p$ d'oxyde de méthyle, et $\frac{86,5}{82,5}p$ d'acide chlorhydrique. Supposons que sur ce poids p, il y ait y dissocié et $(p-y)$ à l'état de combinaison. Supposons en outre que dans ce même volume et à cette pression P, il y ait μ équivalent d'acide chlorhydrique en excès. Appelons 2δ la densité par rapport à l'air de la combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle; on a, d'après les équivalents :

$$2\delta = 0,0692 \times \frac{82,5}{2}.$$

Puisqu'il y a condensation de moitié lors de la combinaison, la densité du mélange physique des deux corps serait δ.

Examinons quels sont les volumes séparés des trois parties : 1 équivalent d'oxyde de méthyle, 1 équivalent d'acide chlorhydrique et μ équivalents d'acide chlorhydrique, tels que nous les aurions mesurés en les ramenant à la pression P avant le mélange. Le mélange physique à équivalents égaux d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique pèse p et a δ pour densité; son volume à la pression P est donc :

$$\frac{1}{c}\frac{p}{P\delta}.$$

Le volume de chacun des deux éléments qui entrent dans ce mélange est moitié du tout, soit :

$$\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}.$$

Les μ équivalents d'acide chlorhydrique en excès ont donc pour volume :

$$\frac{1}{c}\frac{\mu p}{2P\delta}.$$

Le volume total avant le mélange est donc :

$$\frac{1}{c}\frac{p}{P\delta}+\frac{1}{c}\frac{\mu p}{2P\delta},$$

soit

$$\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}(2+\mu).$$

Supposons maintenant qu'après la réaction qui correspond à l'établissement de la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$, nous puissions mesurer séparément à la pression P les trois volumes de la partie combinée $(p-y)$, de la partie dissociée y et des μ équivalents d'acide chlorhydrique. La partie combinée $(p-y)$, ayant pour densité 2δ, aurait pour volume $\frac{1}{c}\frac{p-y}{2P\delta}$. La partie dissociée y, ayant pour densité δ, aurait pour volume $\frac{1}{c}\frac{y}{P\delta}$. Les μ équivalents d'acide chlorhydrique en excès auraient le même volume qu'avant la réaction, soit $\frac{1}{c}\frac{\mu p}{2P\delta}$. On aurait en tout pour volume :

$$\frac{1}{c}\frac{p-y}{2P\delta}+\frac{1}{c}\frac{y}{P\delta}+\frac{1}{c}\frac{\mu p}{2P\delta}=\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)$$

La différence des volumes avant et après la réaction, à la même pression P, c'est-à-dire la *contraction absolue*, est donc :

$$\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}(2+\mu)-\frac{1}{c}\frac{p}{2P}\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)=\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}\left(1-\frac{y}{p}\right).$$

La *contraction relative* γ, donnée par les expériences de M. Friedel, est le rapport de la contraction absolue au double du volume de gaz le moins abondant, c'est-à-dire à $2\times\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}$. On a donc :

$$\gamma=\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}\left(1-\frac{y}{p}\right):\frac{1}{c}\times\frac{2p}{2P\delta},$$

ou

$$\gamma=\frac{1}{2}\left(1-\frac{y}{p}\right),$$

d'où

$$\frac{y}{p}=1-2\gamma.$$

L'excès ε de l'un des éléments est, dans les expériences de M. Friedel, rapporté au volume total du mélange avant la réaction. On peut se proposer de l'exprimer en équivalents μ d'acide chlorhydrique se trouvant en excès. Pour cela, remarquons que, d'après ce que nous venons de voir, le volume de ces μ équivalents en excès à la pression P est $\frac{1}{c}\frac{\mu p}{2P\delta}$: nous avons trouvé d'ailleurs, pour volume total du mélange *avant* la réaction, $\frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}(2+\mu)$. En divisant ces deux volumes l'un par l'autre, nous aurons pour l'excès ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{c}\frac{\mu p}{2P\delta} : \frac{1}{c}\frac{p}{2P\delta}(2+\mu),$$

ou

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2+\mu},$$

d'où l'on tire :

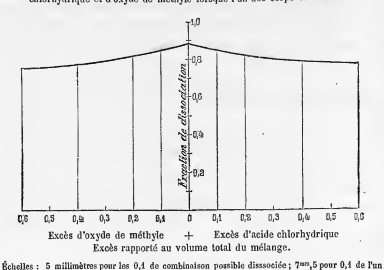
$$\mu = \frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$

Calculons d'après ces formules les valeurs de $\frac{y}{p}$ et de μ dans les expériences publiées par M. Friedel. Nous trouverons :

Excès ε rapporté au volume total du mélange.	Contraction par rapport au double du volume du gaz le moins abondant.	Excès μ exprimés en équivalents.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$.
—	—	—	—
OXYDE DE MÉTHYLE EN EXCÈS :			
0	0,058	0	0,884
0,10	0,077	0,222	0,846
0,20	0,089	0,500	0,822
0,40	0,108	1,333	0,784
0,60	0,118	3,000	0,764
ACIDE CHLORHYDRIQUE EN EXCÈS :			
0	0,058	0	0,884
0,10	0,077	0,222	0,846
0,20	0,086	0,500	0,828
0,40	0,104	1,333	0,792
0,60	0,112	3,000	0,776

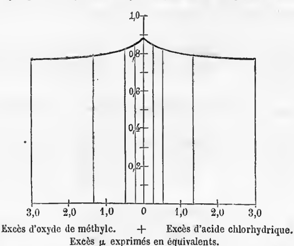
Tous ces calculs supposent évidemment que les gaz considérés suivent exactement la loi de Mariotte, ce qui n'est qu'approximatif, surtout pour l'oxyde de méthyle qui, à la pression ordinaire, se liquéfie à — 23 degrés.

Fig. 26. — Courbe représentant la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle lorsque l'un des corps est en excès.



Échelles : 5 millimètres pour les 0,1 de combinaison possible disssociée ; 7mm,5 pour 0,1 de l'un des gaz en excès avec un volume de mélange total égal à 1.

Fig. 27. — Courbe représentant la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle lorsque l'un des corps est en excès.



Échelles : 5 millimètres pour les 0,1 de la combinaison possible dissociée : 10 millimètres pour 1 équivalent de l'un des gaz en excès.

33. Calomel. — (M. Debray, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1876, tome LXXXIII, p. 30.) On a supposé que dès la température de 440 degrés, la vapeur de calomel se dédouble en un mélange à volumes égaux de vapeur de mercure et de sublimé corrosif (M. Odling). M. Debray a démontré, en

appliquant la méthode du tube chaud et froid de M. Henri Sainte-Claire Deville, que le calomel éprouve un commencement de décomposition à 440 degrés, mais qu'il est impossible d'admettre un dédoublement complet. M. Marignac était arrivé à la même conclusion par la mesure de la chaleur latente de volatilisation : cette quantité est en effet beaucoup trop faible pour qu'on puisse admettre autre chose qu'une dissociation extrêmement limitée. On n'a pas fait jusqu'ici de déterminations numériques à cet égard.

34. Chlorhydrate d'ammoniaque. — (M. Henri Sainte-Claire Deville, *Leçons faites à la Société chimique* en 1864, p. 360; M. Pebal, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome LXVII, p. 93; M. Würtz, *Leçons faites à la Société chimique en* 1863, p. 77, et *Association française pour l'avancement des sciences*, session de Lyon, année 1873, p. 288; M. Marignac, *Bulletin de la Société chimique*, année 1867, tome II, p. 2267.) On a supposé que le chlorhydrate d'ammoniaque, qui se volatilise un peu au-dessous de 350 degrés, est entièrement décomposé lorsqu'il est à l'état de vapeur : de cette manière, sa densité qui correspond à huit volumes de vapeur, représenterait simplement celle du mélange physique des deux éléments.

M. Pebal a démontré par une expérience de diffusion, aujourd'hui classique, qu'entre 400 et 500 degrés, le chlorhydrate d'ammoniaque subit une certaine décomposition. Mais d'autre part, M. Henri Sainte-Claire Deville a trouvé qu'en se rencontrant à 360 degrés l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique produisent un certain dégagement de chaleur. On est donc amené à conclure que la décomposition n'est que partielle : c'est une véritable *dissociation*. On n'a pas déterminé sa valeur numérique à différentes températures. Tout porte à croire que quoique incomplète, la décomposition est assez avancée à 360 degrés ; en effet, M. Marignac a montré que la quantité de chaleur nécessaire pour la volatilisation du sel ammoniac n'est que très peu inférieure à la chaleur dégagée par la combinaison des deux gaz.

35. Bisulfhydrate d'ammoniaque. — (Bineau, *Annales de chimie et de physique*, année 1838, t. LXX, p. 26; MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1863, t. LVI, p. 891, année 1879, tome LXXXVIII, p. 1239; M. Horstmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1868, supplément, volume VI, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, tome XI, p. 141; M. Salet, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1878, tome LXXXVI, p. 1080; MM. Moitessier et Engel, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1879, p. 1201 et 1359.) La dissociation du bisulfhydrate d'ammoniaque a été vivement discutée. Nous nous contentons de renvoyer aux mémoires qui viennent d'être indiqués.

36. Hydrate de chloral. — La question de la dissociation de l'hydrate de chloral a été l'objet de très vives discussions auxquelles ont pris part surtout MM. Troost, Würtz, H. Sainte-Claire Deville, Berthelot, Naumann, Wiedemann et Schulze, Moitessier et Engel. On trouvera le détail des recherches nu-

bliées sur ce sujet dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* des années 1877, 1878, 1879, 1880 (1).

M. Dumas, déterminant en 1834 la densité de vapeur de l'hydrate de chloral, avait trouvé le nombre 2,76, sensiblement égal à la densité théorique 2,86 qui correspond à huit volumes de vapeur pour la formule $C^4HCl^3O^2,H^2O^2$.

M. Naumann, reprenant la densité de vapeur à 78 et 100 degrés, obtint le nombre 2,82, très voisin de celui de M. Dumas ; il en conclut que l'hydrate de chloral ne peut pas à ces températures prendre l'état gazeux sans se décomposer complètement en 4 volumes de vapeur de chloral anhydre et 4 volumes de vapeur d'eau. C'était supposer *à priori* qu'une combinaison, même de la classe des *combinaisons dites moléculaires*, comme l'hydrate de chloral, ne peut pas avoir son équivalent correspondant à 8 volumes de vapeur.

Si au contraire l'équivalent correspond à 8 volumes, la densité de vapeur est la même, soit pour la combinaison, soit pour le mélange physique des deux corps, et elle ne peut en rien servir à manifester la dissociation. De là, toutes les discussions qui ont eu lieu sur ce sujet et sur les questions analogues.

M. Troost a introduit dans ces études une méthode très ingénieuse qui consiste à placer dans la vapeur dont la tension est F, un sel hydraté dont la tension de dissociation f ait été préalablement déterminée et soit inférieure à la tension $\frac{F}{2}$ qui serait propre à la vapeur d'eau si l'hydrate de chloral était entièrement décomposé en ses éléments. Dans le cas où cette décomposition complète aurait lieu, le sel hydraté, se trouvant dans une atmosphère trop humide, ne se dissocierait pas et la tension totale de la vapeur contenue dans l'appareil ne changeant pas, resterait égale à F. Au contraire, dans le cas où l'hydrate de chloral en vapeur constituerait un composé défini non décomposé, le sel hydraté se dissocierait comme dans un gaz sec : la tension totale devait donc augmenter et tendre vers la somme $(F+f)$. Enfin, dans le cas où l'hydrate de chloral serait dissocié, c'est-à-dire incomplètement décomposé, on pourrait avoir un résultat intermédiaire.

Le sel choisi par M. Troost est l'oxalate neutre de potasse $2KO,C^4O^6+H^2O^2$; il était naturellement désigné à cause du peu de chaleur que dégage sa forma-

(1) BIBLIOGRAPHIE. — M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVI, p. 132 et 136, année 1834. — M. Naumann, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1876, p. 822, et année 1879, p. 731. — M. Troost, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1877, 1er semestre, p. 708 ; 2e semestre, p. 32, 144, 400 ; année 1878, 1er semestre, p. 1021, 1396 ; année 1879, 2e semestre, p. 229 et 306 ; *Annales de chimie et de physique*, année 1878, tome XIII, p. 407 et année 1881, tome XXII, p. 152. — M. Würtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1877, 1er semestre, p. 979 et 1262 ; 2e semestre, p. 50 ; année 1878, 1er semestre, p. 1170 ; année 1879, 2e semestre, p. 1062. — MM. Moitessier et Engel, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1878, 1er semestre, p. 971 ; année 1879, 1er semestre, p. 285 et 861 ; année 1880, 1er semestre, p. 97. — M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, 2e semestre, p. 803. — MM. Wiedemann et Schulze, *Annales de Poggendorff*, 2e série, tome VI, p. 293.

Recherches spéciales sur la chaleur dégagée par l'union des vapeurs d'eau et de chloral anhydre : M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1877, 2e semestre, p. 14 ; année 1879, 2e semestre, p. 271, 392, 1099, année 1880, 1er semestre, p. 112 et 491, *Annales de chimie et de physique*, 5e série, tome XII, p. 536, et tome XX, p. 521. — M. Würtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, 2e semestre, p. 190, 337, 429, 1062 ; année 1880, 1er semestre, p. 24, 118 et 337. — M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1880, 1er semestre, p. 341.

tion à partir du sel anhydre. Les difficultés pratiques de ces expériences, ainsi que les contradictions entre les résultats obtenus par MM. Troost et Wurtz, me paraissent venir surtout de la grande lenteur avec laquelle se produit la tension définitive qui limite la dissociation d'un sel hydraté. (Voir plus haut n° 14.)

De vives discussions ont eu lieu sur la chaleur que peuvent dégager en se rencontrant vers 100 degrés les vapeurs d'eau et de chloral anhydre. Il s'agit en effet d'un phénomène thermique d'une faible intensité : il faut remarquer en outre que la combinaison des deux corps ne s'effectue pas instantanément, et la lenteur de cette réaction doit être d'autant plus marquée que la matière est plus raréfiée, comme pour tous les phénomènes analogues.

Malgré les affirmations contradictoires produites à diverses reprises, on peut, ce nous semble, émettre les conclusions suivantes, qui concilient autant que possible l'ensemble des dernières recherches faites sur cette difficile question (1) :

L'hydrate de chloral est dissocié, c'est-à-dire en partie décomposé à la température de 100 degrés : mais cette décomposition n'étant pas complète, la vapeur n'est pas un mélange pur et simple des deux éléments, et, par conséquent, il *existe une certaine quantité d'hydrate de chloral en vapeur avec la densité correspondant à* 8 *volumes;* cette existence du composé défini à l'état gazeux est prouvée surtout par le dégagement de chaleur que donnent les vapeurs d'eau et de chloral anhydre en se rencontrant à 100 degrés (M. Berthelot).

MM. Moitessier et Engel ont cherché à fixer numériquement les tensions de dissociation de l'hydrate de chloral entre 15 et 100 degrés. Leurs expériences ont été faites principalement aux températures de 60 et de 100 degrés, qui sont l'une au-dessous, l'autre au-dessus de la température de volatilisation de l'hydrate de chloral. Ils ont énoncé les lois suivantes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, 1er semestre, p. 863); nous les reproduisons sous toutes réserves (2) :

1° La dissociation d'un corps dont les deux composants sont volatils a lieu alors même que l'on met ce corps en présence de l'un des produits de la dissociation, tant que la tension de ce produit ne dépasse pas la tension de dissociation du corps à la température où l'on opère ;

2° Lorsque la tension de l'un des composants est supérieure à la tension de dissociation des composés, la dissociation n'a plus lieu ;

3° Lorsque deux produits gazeux donnent par leur combinaison un composé dissociable, la combinaison n'a lieu que lorsque la somme des tensions des com-

(1) Voir les dernières notes publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, par M. Berthelot, le 8 mars 1880, p. 491, et par M. Würtz, le 15 mars 1880, p. 572.

(2) La loi qui régit l'influence de l'excès de l'un des éléments dans la dissociation doit être en réalité plus complexe que celle des deux premiers énoncés de MM. Moitessier et Engel : c'est ce qui résulte des expériences citées plus haut sur l'action de l'acide carbonique et de l'ammoniac, de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique (n°s 27, 31, 32).

Les nombres donnés comme exprimant la tension de dissociation de l'hydrate de chloral (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, 1er semestre, p. 863, et année 1880, p. 97), nous paraissent également devoir être l'objet de quelques réserves ; il en résulterait qu'à 100 degrés et à la pression atmosphérique, la décomposition est complète, ce qui est contredit par les expériences thermiques de M. Berthelot.

posants est supérieure à la tension de dissociation du composé, quelle que soit d'ailleurs la tension propre à chacun d'eux.

37. Dissociation dans les dissolutions. — Les expériences de thermochimie ont donné déjà d'importantes indications sur les hydrates qui existent dans les dissolutions et sur leur dissociation partielle. C'est un sujet que nous retrouverons à propos de l'équilibre entre deux affinités chimiques : nous le restreignons ici au cas proprement dit de la dissociation où un composé binaire AB se dédouble en ses deux élements A et B : ici, l'un des éléments est l'eau et le composé est un hydrate.

I. — Les acides forment avec l'eau des hydrates dont quelques-uns sont stables, mais dont plusieurs autres sont décomposés par l'eau. C'est ce qui résulte de la détermination des quantités de chaleur dégagées par un acide concentré, mis en présence de quantités d'eau progressivement croissantes. Supposons qu'il tende à se former un hydrate défini et non dissocié. Tant que la formation de cet hydrate ne sera pas complète, le phénomène thermique observé se composera de deux parties : la principale, due à la combinaison, est proportionnelle au poids de l'eau ajoutée ; l'autre partie est due au mélange de l'hydrate défini qui prend naissance avec l'acide non hydraté qui subsiste encore. Si cette seconde partie était négligeable, la représentation graphique du phénomène se réduirait à une ligne droite pendant l'intervalle qui répond à la formation de l'hydrate défini : même en en tenant compte, ce serait une courbe parfaitement continue, rapprochée d'une ligne droite. Si l'on continue à ajouter de l'eau, on trouvera un point singulier au moment où la formation de l'hydrate défini est devenue complète. Supposons maintenant qu'il se forme de nouveaux hydrates, qui répondront à un dégagement de chaleur beaucoup plus faible que le premier : si ces nouveaux hydrates ne sont pas dissociés dans la liqueur, leur formation tendra aussi à être représentée par une ligne droite faisant un angle beaucoup plus petit que la première avec l'axe des x. Mais s'ils sont dissociés, leur formation se traduira par une courbe hyperbolique qui représentera la suite indéfinie des équilibres entre l'eau, l'acide et son hydrate ou ses hydrates dissociés.

Des phénomènes de ce genre ont été mis en évidence pour les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et sulfurique par les travaux de divers savants, et surtout par ceux de M. Berthelot (*Essai de mécanique chimique*, tome I, p. 519, tome II, p. 147, 149 à 155, 157 à 159 et 167). On doit considérer les dissolutions de ces acides comme renfermant, tantôt l'acide anhydre et son hydrate, tantôt plusieurs hydrates distincts. On n'est cependant pas encore arrivé à calculer exactement la proportion de chaque hydrate réellement existant dans un liquide pour un degré de dilution donné et pour une température donnée.

II. — Les bases ont été l'objet d'observations exactement semblables. Il résulte des expériences de thermochimie que les liqueurs alcalines ne renferment pas les alcalis anhydres à l'état de simple dissolution, ni même les monohydrates alcalins. Elles contiennent en réalité, et au même titre que les hydracides,

divers hydrates définis, formés par l'association de plusieurs équivalents d'eau avec une seule molécule d'hydrate alcalin MHO^2. Certains de ces hydrates ne sont pas complètement formés dans les liqueurs concentrées, mais leur formation s'achève peu à peu par l'addition d'eau (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 169 à 171).

III.— Les sels, pris à l'état de dissolution, s'y trouvent tantôt à l'état anhydre, tantôt à l'état d'hydrates. Mais l'union du sel et de l'eau sous la forme d'un hydrate défini subsistant au sein de la liqueur peut n'être que partielle, c'est-à-dire que l'hydrate peut être dissocié en partie en eau et sel anhydre, ou bien en eau et hydrate moins hydraté au sein du dissolvant lui-même. Un pareil système forme alors un équilibre dont la limite doit changer avec la température et avec les quantités d'eau, d'après des lois analogues à celles qui régissent les systèmes homogènes. Ici encore, on n'est pas arrivé à déterminer numériquement cet état des dissolutions.

M. Berthelot admet comme vraisemblable que la tension de dissociation des hydrates salins à l'état de dissolution est accusée et jusqu'à un certain point mesurée par la grandeur de tension de dissociation de l'eau contenue dans ces mêmes hydrates cristallisés solides. Ainsi les hydrates stables, c'est-à-dire ceux qui n'offrent pas de tension sensible de dissociation dans l'état cristallisé, semblent également stables dans l'état dissous; au contraire, les hydrates dissociables en raison de leur tension propre à l'état cristallisé paraissent également détruits, en tout ou en partie, par l'action de l'eau. (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 161 à 163, 174 à 176 et 607. Voir également les notes de MM. Favre et Valson, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1874, tome LXXVIII, p. 668, et tome LXXIX, p. 968 et 1036.)

38. Transformations réciproques de l'alun de chrome. — (MM. Favre et Valson, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1872, 1er semestre, pages 1023 et 1165. — M. Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2e semestre 1874, p. 1491 et 1er semestre 1875, p. 321, 393 et 764). L'alun de chrome est connu, comme on sait, sous deux modifications : l'une bleue ou violette, et l'autre verte. M. Lecoq de Boisbaudran a montré que l'alun bleu de la dissolution faite à froid perd une portion de son eau d'hydratation en devenant vert. Inversement, l'alun vert de la dissolution faite à chaud gagne de l'eau en devenant bleu. Dans le premier cas, il y a augmentation de volume; dans le second, diminution. En mesurant ces dilatations et contractions, M. Lecoq de Boisbaudran a pu déterminer la vitesse de la réaction et montrer que les deux transformations inverses tendent vers la même limite : c'est ce qu'expriment les courbes ci-dessous.

La contraction de la solution récemment bouillie est 12 à 13 fois plus grande que la dilatation de la liqueur préparée à froid : cela montre que l'équilibre moléculaire propre à la température de l'expérience est beaucoup plus éloigné de celui qui existe pendant l'ébullition que de l'état de choses (irréalisable en fait) pour lequel il y aurait uniquement du sel violet dans la liqueur.

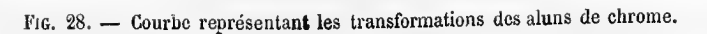
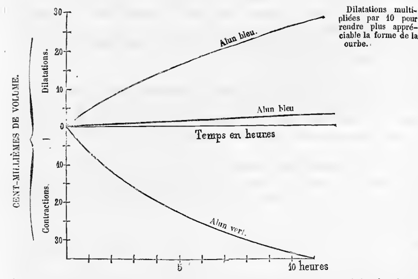


Fig. 28. — Courbe représentant les transformations des aluns de chrome.



Échelles : 6 millimètres par heure : un millimètre pour chaque cent-millième de variation de volume dans les deux courbes en traits forts ; un dixième de millimètre pour chaque cent-millième de variation de volume dans la courbe en traits fins.

39. Bicarbonates de chaux et de baryte.— (M. Schlœsing, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 24 juin 1872 et 8 juillet 1872). I. — *Le carbonate de chaux* se dissout dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique; mais les proportions de carbonate de chaux et d'acide carbonique dissous ensemble varient selon les circonstances et ne peuvent être représentées par une formule chimique : c'est que dès la température ordinaire le bicarbonate de chaux subit une véritable dissociation. Nous classons ce phénomène dans l'étude des systèmes homogènes, parce que, quoique le carbonate neutre de chaux soit très peu soluble dans l'eau, les corps qui réagissent sont en réalité les dissolutions de carbonate neutre, de bicarbonate et d'acide carbonique.

M. Schlœsing adopte la méthode suivante :

Dans l'eau pure, maintenue à une température constante et contenant du carbonate de chaux en excès, faire passer un mélange d'air et d'acide carbonique de composition variable à volonté, mais constante pour chaque expérience, mélange incessamment renouvelé jusqu'à production d'un équilibre parfait entre les corps réagissants : doser alors dans la dissolution filtrée les quantités d'acide carbonique et de chaux;

Parcourir ensuite l'échelle des pressions de l'acide carbonique depuis la plus faible jusqu'à la plus forte qu'on peut produire;

Puis changer la température et recommencer de nouvelles séries d'expériences pour dégager l'influence de la chaleur.

Quand l'équilibre est établi dans les dissolutions, la plus légère diminution de tension de l'acide carbonique dans l'atmosphère détermine la décomposition d'une quantité correspondante de bicarbonate avec précipitation de carbonate

neutre et émission de gaz acide carbonique. Une partie de l'acide carbonique du bicarbonate est donc toute prête à abandonner son état de combinaison, si la tension extérieure de l'acide carbonique vient à diminuer; en d'autres termes, le bicarbonate contient de l'acide carbonique dans un état de tension précisément équilibrée par la tension de l'acide carbonique extérieur (que celle-ci agisse directement ou par l'intermédiaire de la tension égale du gaz acide carbonique dissous).

Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de décrire les appareils extrêmement ingénieux employés par M. Schlœsing pour ces recherches délicates. Indiquons seulement ses conclusions.

En présence du carbonate de chaux en excès et d'une atmosphère contenant une proportion constante d'acide carbonique, l'eau dissout à la fois de l'acide carbonique, du carbonate neutre et du bicarbonate (1).

La dissolution de l'acide carbonique s'effectue comme dans l'eau pure en l'absence du carbonate, et conformément à la loi d'absorption.

La dissolution du carbonate neutre s'effectue comme dans l'eau pure en l'absence d'acide carbonique.

Enfin, quant au bicarbonate, sa proportion dépend, pour une température donnée, de la tension de l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère gazeuse, et elle suit la loi mathématique suivante pour toutes les tensions comprises entre un demi-millième d'atmosphère et 1 atmosphère.

Les valeurs de la tension de l'acide carbonique et les quantités de bicarbonate correspondant forment deux progressions géométriques de raisons différentes : la raison de la première est plus grande que celle de la seconde.

En appelant x la tension de l'acide carbonique en atmosphères, y le poids de bicarbonate (estimé à l'état de carbonate neutre équivalent) en milligrammes contenus dans un litre, on a, pour la température de 16 degrés :

$$x^{0,37866} = 0,92128\, y.$$

Si les raisons des deux progressions géométriques étaient égales, le poids de bicarbonate contenu dans un litre d'eau serait simplement proportionnel à la tension, comme il arrive pour la dissolution des gaz permanents dans l'eau.

II. — Le *carbonate de baryte*, en se dissolvant dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique, suit une loi exactement semblable à celle du carbonate de chaux. On a :

$$x^{0,38045} = 0,534726\, y.$$

Les valeurs des deux exposants 0,37866 et 0,38045 sont tellement voisines qu'on peut admettre l'égalité. Il en résulte que, pour une même tension d'acide

(1) M. Schlœsing trouve que 1 litre d'eau à la température de 16 degrés dissout 13 milligrammes de carbonate de chaux et 1948 milligrammes d'acide carbonique.

carbonique, le rapport des bicarbonates de chaux et de baryte est constant et inverse de celui des coefficients de y. Il est probable, dit l'auteur, que cette conclusion s'étendra plus tard à toute une classe de carbonates.

M. Schlœsing ajoute qu'il montrera plus tard « que la loi des deux progressions géométriques s'applique à des sels peu solubles autres que les carbonates de chaux et de baryte, tels que les oxalates de ces deux bases, le sulfate de chaux, etc., dissous partiellement par des quantités variables d'un acide ».

CHAPITRE II

Équilibres électriques.

Un grand nombre de phénomènes d'équilibres chimiques se réalisent sous l'influence de l'électricité et sont la résultante de deux énergies opposées. L'électricité peut-être employée dans des conditions très diverses : arc voltaïque, étincelles, effluve. La durée inégale de l'échauffement paraît être la cause principale des variations des phénomènes observés dans ces différents cas.

Nous allons résumer les principales expériences faites dans ce sens, en nous appuyant surtout sur les développements donnés à ce sujet par M. Berthelot (*Essai de mécanique chimique*, tome II, chap. II).

40. Ozone. — Depuis les recherches de MM. Marignac et de la Rive, Frémy et Becquerel, on sait que l'ozone est un état allotropique de l'oxygène ordinaire. Il en diffère parce qu'il a emmagasiné une quantité considérable de chaleur latente et parce que sa densité est une fois et demie plus considérable. L'oxygène ordinaire se change partiellement en ozone sous l'influence de l'électricité : inversement, une température de 250 degrés au plus fait repasser l'ozone à l'état d'oxygène ordinaire. C'est probablement l'opposition de ces deux actions qui explique les différents phénomènes d'équilibre observés dans la formation de l'ozone.

Ces faits ont été constatés dès 1852 avec une grande précision par MM. Frémy et Edm. Becquerel, dans le travail classique où ils ont établi d'une manière définitive la véritable nature de l'ozone (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXV). En électrisant pendant longtemps en vase clos, avec une machine électrique, un volume limité d'oxygène pur, on a de l'ozone ; mais la réaction n'a lieu que jusqu'à une certaine limite. « Jusqu'à douze heures d'électrisation, la modification augmente proportionnellement au temps, mais ensuite l'effet n'augmente plus dans la même proportion :... il est très difficile de modifier complètement par l'électricité un volume, même très petit, d'oxygène pur et sec. Au contraire, lorsqu'on absorbe l'ozone au fur et à mesure qu'il se forme, sa production devient illimitée ; c'est ce qui a lieu lorsque l'oxygène qu'on électrise est mis en présence soit de l'iodure de potassium (fig. 29), soit même de l'argent humide. On a reconnu qu'alors l'absorption du gaz est toujours proportionnelle au temps de l'électrisation ; on a même souvent prolongé l'expérience pendant un temps assez long pour que l'oxygène fût complètement absorbé.

Ainsi, d'après ces déterminations anciennes de MM. Frémy et E. Becquerel, il y a dans la production de l'ozone sous l'influence de l'électricité, un véritable

équilibre mobile qui se produit entre deux réactions inverses; c'est que l'électricité tend à changer l'oxygène en ozone en déterminant à son profit une absorption de chaleur, mais qu'en même temps la chaleur développée par l'étincelle tend à détruire l'ozone formé. Avec les étincelles qui se produisent lors de la rupture d'un circuit voltaïque, on n'obtient pas d'ozone : « cela tient probablement à la température très élevée qui accompagne ces étincelles et qui probablement détruit la modification de l'oxygène qui s'est produite d'abord » Ce sont précisément ces faits qui ont conduit à adopter pour la préparation de l'ozone des appareils fondés sur l'influence de l'effluve électrique (appareils de MM. Siemens, Boillot, Thénard, Berthelot, etc.).

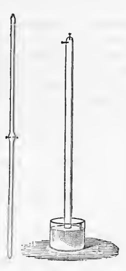


Fig. 29. — Production de l'ozone soit avec l'oxygène seul, soit avec l'oxygène mis en présence de l'iodure de potassium.

On sait qu'avec les appareils à effluve électrique les plus perfectionnés qu'on emploie aujourd'hui, la production d'ozone est toujours limitée. L'équilibre cesse d'exister quand on suspend l'influence électrique ; l'ozone abandonné à lui-même se détruit peu à peu. Voici à ce sujet les résultats numériques obtenus par M. Berthelot pour un mélange gazeux contenant au début 5, 3 pour 100 d'ozone (*Revue scientifique*, 30 octobre 1880, p. 419; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 14 janvier 1878 et 19 avril 1880):

	Proportion d'ozone.
Au début	5,3
Après 1 jour	2,9
2 jours	2,1
6 jours	1,2
14 jours	0,4
51 jours	traces.
60 jours	zéro.

La vitesse de destruction de l'ozone est d'autant plus grande, dit M. Berthelot, que le gaz est plus riche, ce qui explique la difficulté de dépasser certaines limites. Il résulte de ces observations que l'ozone n'a point de tension finie de dissociation, ce qui concorde avec sa formation endothermique. L'ozone contraste par là avec les polymères dont la production correspond à un dégagement de chaleur.

Il est clair, d'après toutes ces considérations, que la limite constatée dans la production de l'ozone sous l'influence de l'électricité doit varier avec la température et même avec la pression. Une température élevée, en tendant à détruire l'ozone, diminuera sa proportion dans le mélange gazeux; inversement, des températures très basses permettent d'obtenir un gaz très riche en ozone. MM. Hautefeuille et Chappuis ont fait tout récemment sur ce sujet des recherches suivies dont voici les résultats (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* : 26 juillet 1880, p. 229; 20 septembre 1880, p. 522; 8 novembre 1880, p. 762, et 15 novembre 1880, p. 815) :

PROPORTIONS DE L'OZONE EN POIDS

Pression.	— 23 degrés..	0 degrés.	20 degrés.	100 degrés.
760	0,214	0,149	0,106	»
380	0,204	0,152	0,125	0,0117
300	0,201	0,153	0,112	»
225	0,191	0,153	0,104	0,0118
180	0,181	0,137	0,089	»

Il y a donc analogie entre la transformation allotropique de l'oxygène *momentanément soumis à l'effluve électrique* et la dissociation des systèmes homogènes tels que l'acide iodhydrique. La pression modifie, mais très faiblement, la grandeur de la limite; la température la fait varier d'une manière considérable, à tel point qu'en passant de 20 degrés à — 55 degrés, on quintuple la proportion d'ozone. MM. Hautefeuille et Chappuis ont profité de ces observations pour produire la liquéfaction de l'ozone.

41. Expériences de M. Bunsen sur les gaz combustibles. — C'est ici le lieu de signaler les expériences de M. Bunsen sur la combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. (*Annales de Poggendorff*, tome CXXXI, année 1867; extrait dans les *Annales de chimie et de physique*, tome XIV, p. 446, année 1868 : voir également un mémoire antérieur, intitulé : *Recherches sur l'affinité chimique*, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, tome IX, p. 137, et *Annales de chimie et de physique*, année 1853, tome XXXVIII (1).)

Les expériences de M. Bunsen avaient principalement pour but la détermination des températures de combustion. La méthode employée consistait à faire

(1) On peut encore rapprocher les expériences de M. Bunsen de celles de MM. Regnault et Reiset, sur les systèmes gazeux combustibles (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXVI, p. 356.

détoner les mélanges dans un eudiomètre fermé par une espèce de soupape de sûreté, et à déterminer par tâtonnement la charge qu'il faut donner à cette soupape pour équilibrer exactement la pression qui se développe dans l'eudiomètre à l'instant de l'explosion. On obtient ainsi la valeur de cette pression, et l'on en déduit par le calcul la température développée et la proportion de gaz entré en combinaison. Les expériences, faites avec l'oxygène, portaient sur la combustion de l'hydrogène et sur celle de l'oxyde de carbone. On y a étudié non seulement l'influence de l'excès de l'un des gaz réagissants, mais encore celle d'un gaz inerte tel que de l'azote. Voici les résultats obtenus d'après les calculs mêmes de M. Bunsen :

RÉSULTATS DE L'OBSERVATION.			RÉSULTATS DU CALCUL.		
	MÉLANGE COMBUSTIBLE EN VOLUMES, le volume du gaz tonnant étant pris pour unité.	PRESSION.	TEMPÉRATURE DE COMBUSTION.	FRACTION K du gaz combustible entré en combinaison.	FRACTION (1 — K) du gaz combustible resté libre.
	COMBUSTION DE L'OXYDE DE CARBONE. Le gaz tonnant (CO + O) contient 2/3 de volume d'oxyde de carbone et 1/3 de volume d'oxygène				
		atm.	degrés.		
I.	Gaz tonnant..................	10,78	3172	0,35	0,65
II.	Gaz tonnant..................	10,19	2893	0,32	0,68
III.	Gaz tonnant + 0^{vol},1709 O.....	9,05	2558	0,31	0,69
IV.	— + 0,6857 CO......	8,89	2471	0,46	0,64
V.	— + 0,8554 O.......	8,14	2325	0,48	0,52
VI.	— + 1,0861 O.......	7,86	2117	0,49	0,51
VII.	— + 1,2563 Az (air)..	7,73	2084	0,52	0,48
VIII.	— + 1,2563 Az (air)..	7,35	1909	0,47	0,53
IX.	— + 1,7145 O.......	6,67	1726	0,52	0,48
X.	— + 2,1559 O.......	5,83	1460	0,51	0,49
XI.	— + 3,1629 CO......	4,79	1146	0,53	0,47
	COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE. Le gaz tonnant (H + O) contient 2/3 de volume d'hydrogène et 1/3 de volume d'oxygène.				
XII.	Gaz tonnant..................	9,97	2854	0,34	0,66
XIII.	Gaz tonnant..................	9,75	2833	0,34	0,66
XIV.	Gaz tonnant + 1,2599 Az (air)..	7,49	2024	0,55	0,45

Les résultats publiés par M. Bunsen peuvent se résumer de la manière suivante.

Dans la combustion des mélanges gazeux pris en proportions atomiques (CO+O), ou (H+O), un tiers seulement du gaz combustible présent subit la combustion, tandis que les deux autres tiers perdent à ces hautes températures la faculté de se combiner avec l'oxygène.

Dans la combustion des mélanges gazeux où il entre soit un gaz inerte, soit

un excès de l'un des gaz (en proportions croissantes de 0^{vol}, 686 à 3^{vol}, 160), la moitié, presque exactement, des gaz combustibles subit la combustion, tandis que l'autre moitié demeure non combinée et se retrouve dans les produits de la combustion : dans les limites des expériences indiquées, la température décroît de 2471 à 1146 degrés, tandis que la proportion de gaz combustible brûlé reste invariable.

Dans la combustion d'un mélange atomique (CO+O), le tiers seulement de l'oxyde de carbone brûle en produisant une élévation de température de 3033 degrés. Cette température venant à s'abaisser par rayonnement et conductibilité à 2558 degrés, aucune nouvelle portion d'oxyde de carbone ne brûle dans l'intervalle, et ce n'est qu'au-dessous de ce dernier degré que la combustion recommence, ramenant la température de 2558 degrés qui ne peut pas être dépassée maintenant. Ainsi, à des températures continuellement décroissantes au-dessous de 3033 degrés succède la température de 2558 degrés, qui demeure constante jusqu'à ce que la moitié du gaz oxyde de carbone soit brûlée. Cette seconde phase du phénomène est suivie d'une troisième pendant laquelle la température du mélange enflammé s'abaisse au moins à 1146 degrés, où s'effectue la combustion d'une nouvelle portion. A des températures plus basses, il y aurait sans doute des points analogues où s'opérerait la combustion de nouvelles proportions du mélange jusqu'à ce que tout fût brûlé.

M. Bunsen conclut donc que la combustion d'un mélange homogène de gaz combustible et d'oxygène s'effectue par *sauts brusques*, à la façon des équivalents chimiques, lorsqu'on fait varier d'une manière progressive soit la température, soit l'excès de l'un des éléments. Il rapproche ces résultats de ceux qu'il avait obtenus antérieurement en faisant brûler avec une quantité insuffisante d'oxygène, des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, t. IX, p. 137, et *Annales de chimie et de physique*, année 1853, t. XXXVIII); il considère tout l'ensemble de ces faits comme soumis à une loi générale qu'il énonce en ces termes :

« Des combinaisons qui dans des circonstances données se forment simultanément dans un mélange gazeux homogène, se trouvent entre elles dans un rapport stœchiométrique simple, et ce rapport se modifie par sauts brusques, par l'intervention d'un troisième corps s'ajoutant en proportions croissantes, sans altérer l'homogénéité du mélange. »

M. Bunsen ajoute que ces phénomènes sont dus sans doute à une attraction en rapports atomiques simples qui aurait lieu dans le mélange avant la combinaison.

Nous avons tenu à faire connaître les détails du travail de M. Bunsen, parce que ses expériences sont les seules de ce genre qui aient été publiées. Mais si les résultats directs de l'observation constatés par cet illustre savant méritent d'être enregistrés avec le plus grand soin, les conclusions qu'il en a tirées inspirent les doutes les plus légitimes. M. Vicaire, dans un travail fort important consacré à la dissociation (*Annales de chimie et de physique*, année 1870, 4e série, t. XIX, p. 140), a repris les calculs de M. Bunsen, en cherchant à apprécier les causes d'erreur des observations : il montre que les résultats obtenus peuvent être interprétés autrement, qu'ils ne conduisent pas nécessairement

à des lois de discontinuité et que, en somme, « la discussion même des expériences laisse au moins beaucoup de doutes sur la légitimité des conclusions ». M. Berthelot, de son côté, a insisté sur ce que l'hypothèse fondamentale de M. Bunsen, c'est-à-dire la constance de la chaleur spécifique de l'acide carbonique, n'est certainement pas exacte et il conclut que dès lors « il ne paraît pas utile de discuter cette question d'une manière plus approfondie ». (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1877, p. 409). Les mesures de M. Bunsen n'en demeurent pas moins très précieuses, parce qu'elles permettent de calculer, sans faire aucune hypothèse sur les chaleurs spécifiques, deux limites entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise; en supposant successivement que la combinaison soit complète ou qu'elle soit nulle, M. Berthelot obtient pour les températures développées dans les expériences citées plus haut les nombres suivants :

	MÉLANGE COMBUSTIBLE EN VOLUMES, le volume du gaz tonnant étant pris pour unité.	PRESSION.	TEMPÉRATURES CALCULÉES en supposant : la combinaison complète.	la combinaison nulle.
	COMBUSTION DE L'OXYDE DE CARBONE. Le gaz tonnant (CO + O) contient 2/3 de volume d'oxyde de carbone pour 1/3 de volume d'oxygène.			
	vol.	atm.	degrés.	degrés.
I.	Gaz tonnant	10,78	4140	2612
II.	Gaz tonnant	10,19	3900	2537
III.	Gaz tonnant + 0,1079 O	9,05	3066	2198
IV.	— + 0,6857 O	8,89	2760	2154
V.	— + 0,8554 O	8,44	2537	2031
VI.	— + 1,0861 O	7,86	2280	1875
VII.	— + 1,2563 Az	7,73	2203	1838
VIII.	— + 1,2563 Az	7,35	2083	1734
IX.	— + 1,7145 O	6,67	1875	1548
X.	— + 2,1559 O	5,83	1505	1319
XI.	— + 3,1629 O	4,79	1150	1034
	COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE. Le gaz tonnant (H + O) contient 2/3 de volume d'hydrogène pour 1/3 de volume d'oxygène.			
XII.	Gaz tonnant	9,97	3809	2449
XIII.	Gaz tonnant	9,75	3718	2389
XIV.	Gaz tonnant + 1,2599 Az	7,49	2126	1715

M. Berthelot conclut que « les expériences de M. Bunsen ne procurent aucune donnée certaine relativement au degré, à la nature ou même à l'existence de la dissociation, mais qu'elles paraissent établir la possibilité de produire des températures réelles voisines de 3000 degrés ».

En résumé, il n'est nullement démontré que la combustion des mélanges

gazeux, par l'influence de l'étincelle électrique, soit soumise à des lois de discontinuité. Mais lors même que ces lois existeraient réellement, il ne serait pas permis de les étendre aux phénomènes de dissociation opérés sous la seule action de la chaleur, en considérant une masse gazeuse maintenue tout entière à la même température. Dans les expériences réalisées avec l'étincelle électrique, les réactions sont brusques et déterminées par une cause presque instantanée. Il n'y a qu'une très petite fraction du système qui soit portée à la haute température de l'étincelle : le reste du mélange est échauffé seulement de proche en proche, par une combinaison partielle. L'inégalité excessive des températures de la masse, l'échauffement dû à une combustion rapide, l'action propre de l'électrolyse, la résistance plus ou moins grande qui s'oppose au passage de l'étincelle : voilà autant de causes de complications du phénomène (1)

42. Acide hypoazotique. — I. — On sait, par les expériences classiques de Cavendish, que l'étincelle électrique détermine la combinaison de l'azote avec l'oxygène; il se forme de l'acide hypoazotique si les gaz sont secs, de l'acide azotique s'ils sont en rapport avec de l'eau ou avec une dissolution alcaline. M. Berthelot a montré que l'action prolongée de l'étincelle électrique sur l'azote et l'oxygène secs est toujours limitée; il subsiste toujours de l'oxygène libre. Ainsi, en opérant sur l'air atmosphérique, on a le même résultat au bout de dix-huit heures d'électrisation qu'au bout d'une heure.

Inversement, le gaz hypoazotique enfermé dans un tube scellé à la lampe, est décomposé par une série d'étincelles électriques en azote et en oxygène, mais la décomposition est incomplète. Il est clair, d'après ces expériences, qu'il y a une limite : elle est la conséquence nécessaire de deux phénomènes antagonistes.

II. — Sous l'influence de l'effluve électrique, l'azote et l'oxygène peuvent se combiner pour former de l'acide hypoazotique, mais cette réaction est bien plus lente et plus difficile qu'avec l'étincelle. Elle n'a lieu qu'avec de très fortes tensions développées dans l'appareil de Ruhmkorff, muni d'un condensateur : dès qu'on opère avec des tensions moindres, même avec la machine de Holtz, il n'y a plus combinaison.

Les azotates et azotites contenus dans l'atmosphère paraissent donc résulter exclusivement ou à peu près des décharges électriques proprement dites, effectuées sous forme d'éclairs et de tonnerre.

43. Ammoniac. — I. — L'étincelle électrique, passant pendant plusieurs heures dans du gaz ammoniac, le décompose en azote et hydrogène. Le volume est sensiblement doublé. Cependant la décomposition n'est pas rigoureusement complète : il reste une trace d'ammoniac, non appréciable aux mesures, mais susceptible d'être manifestée par des moyens plus délicats. Si, en effet, on ajoute dans le tube quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux, une fumée très

(1) On verra plus loin (n° 44) que dans la décomposition de l'acide carbonique par une série d'étincelles électriques, les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles. (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1869, 4e série, tome XVIII, p. 180.)

légère vient troubler bien nettement le mélange d'azote et d'hydrogène dans lequel s'est transformé l'ammoniac (M. H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation faites à la Société chimique de Paris*, année 1864, p. 327).

Réciproquement, l'étincelle électrique produit, dans un mélange d'azote et d'hydrogène, un commencement de combinaison. La proportion d'ammoniac formé est si faible qu'elle ne se traduit pas par un changement de volume, mais on peut la manifester comme dans l'expérience précédente, en ajoutant quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux. D'ailleurs, on sait depuis longtemps que si l'étincelle agit en présence de l'acide sulfurique étendu, de façon à absorber l'ammoniac à mesure qu'il se produit, on peut en recueillir une dose considérable au bout d'un temps suffisant (voir le mémoire de MM. Frémy et Edm. Becquerel, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXV).

Il y a donc une limite sensible de combinaison sous l'influence de l'étincelle entre l'azote et l'hydrogène, et cette limite est identique, ou plutôt du même ordre de petitesse que celle de la décomposition de l'ammoniac par l'étincelle en azote et hydrogène.

II. — L'effluve électrique donne des résultats mieux caractérisés. Les expériences faites sur ce sujet sont dues à M. Chabrier (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1873, p. 983 et 1508), à MM. Paul et Arnould Thénard (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1873, 1er semestre, p. 983 et 1508), enfin à M. Berthelot.

Lorsqu'on soumet à l'action de l'effluve électrique un mélange d'hydrogène et d'azote dans les proportions $(Az + H^3)$, au bout de dix minutes on peut, à l'aide du papier de tournesol, constater des traces d'ammoniac : au bout de deux heures, elles sont très sensibles à l'odorat. Cependant, la transformation ne devient pas complète avec le temps : rapide au début, elle se ralentit bientôt, et au bout de dix heures, elle n'avance plus du tout; mais si alors on ajoute un acide, elle reprend aussitôt une activité plus grande qu'à aucun moment de l'expérience pour ne plus discontinuer : avec de l'eau, au lieu d'acide, l'absorption marche également jusqu'à son terme avec une vitesse très régulière (M. Thénard).

Inversement, l'effluve permet de faire l'analyse du gaz ammoniac, mais, de même que dans la synthèse il y a un point où l'ammoniac ne se forme plus, de même, dans l'analyse, il y a un point où ce gaz ne se décompose plus. En sorte que, des deux parts, il s'établit un même moment d'équilibre pour un même appareil, soumis à la même tension. C'est parce que cet équilibre est à chaque instant rompu par les absorbants (eau ou acide sulfurique) que la synthèse, si vite suspendue sans leur présence, devient complète avec eux (M. Thénard).

La limite ainsi établie avec l'effluve est beaucoup plus élevée qu'avec l'étincelle : dans un mélange d'azote et d'hydrogène, celle-ci développe tout au plus quelques cent-millièmes d'ammoniac : avec l'effluve, on peut en avoir 3 centièmes. Il est probable que la limite d'équilibre varie avec la tension électrique (M. Berthelot).

44. Acide carbonique. — I. — Les étincelles électriques prolongées dé-

composent l'acide carbonique, ainsi qu'on l'a constaté dès la fin du dix-huitième siècle. Cette décomposition est incomplète quelle que soit la durée de l'expérience, mais elle devient complète en mettant à la surface du mercure dans l'eudiomètre un morceau de phosphore qui absorbe l'oxygène à mesure qu'il se produit (M. H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation faites à la Société chimique de Paris*, année 1864, p. 326). M. Berthelot a montré que cette décomposition ne tend vers aucune limite fixe, sans doute à cause de la discontinuité de l'action décomposante.

Les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition ne présentent eux-mêmes rien de constant; ils dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles : ainsi on a eu comme proportion des gaz non absorbables par la potasse (oxyde de carbone et oxygène) contenus dans 100 volumes du mélange analysé :

	Courtes étincelles.	Étincelles très courtes et faibles.
Après 10 minutes..........	14,0	»
15 minutes..........	»	6,0
25 minutes..........	18,0	»
35 minutes..........	19,0	13,5
69 minutes..........	1,5	29,7
82 minutes..........	24,0	2,8

Inversement, les étincelles électriques déterminent la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. On sait qu'elle se produit avec explosion, et par une seule étincelle, si le mélange est en proportions convenables, par exemple en proportions atomiques. M. Berthelot a montré que dans tous les mélanges situés au delà ou en deçà de la limite d'explosibilité, la combinaison a lieu sous l'influence d'un courant prolongé d'étincelles; de plus, elle s'opère complètement, quel que soit l'excès relatif de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone. Ainsi la présence d'un excès convenable d'oxygène ou d'oxyde de carbone empêche complètement la décomposition produite par l'étincelle. Nous retrouvons ici l'influence de l'action de masse pour favoriser la combinaison.

II. — L'effluve électrique décompose également l'acide carbonique, ainsi que M. Arnould Thénard l'a reconnu en 1872 (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1872, p. 1280). Il se produit en même temps de l'ozone à très haute dose. Ces réactions ont été étudiées en détail par M. Berthelot. La limite de la décomposition est toujours moindre qu'avec l'étincelle : après douze heures, elle s'est élevée à 16 centièmes. Il faut remarquer en outre qu'un mélange d'acide carbonique et d'oxygène qui ne subit aucune décomposition par les étincelles électriques, se décompose partiellement par l'effluve. Les conditions de l'équilibre ne sont donc pas les mêmes dans les deux cas.

Inversement, l'oxyde de carbone et l'oxygène se combinent sous l'influence de l'effluve avec production d'acide carbonique et d'un sous-oxyde brun de carbone.

Ces diverses réactions exigent de fortes tensions.

---

45. Vapeur d'eau. — I. — La décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle a donné à M. Berthelot les mêmes résultats généraux que celle de l'acide carbonique. La décomposition de l'eau gazeuse par une série d'étincelles est incomplète, mais elle ne tend vers aucune limite fixe : ainsi, en rapportant tout à 100 volumes du gaz aqueux initial, on a eu :

	Fortes étincelles.	Courtes et faibles étincelles.
Volume des gaz formés après 10 minutes.	1,9	1,5
— — 25 minutes.	1,1	0,5

Dans la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène par l'étincelle électrique, l'explosion cesse de se produire s'il y a un excès convenable d'eau gazeuse.

Sous l'influence d'une série d'étincelles, prolongée pendant quelques minutes, une petite quantité d'hydrogène ou d'oxygène, en présence d'un grand excès de gaz antagoniste, se change entièrement en eau. On retrouve ici encore l'action de masse pour favoriser la combinaison.

II. — L'effluve électrique ne décompose pas la vapeur d'eau. Elle ne combine pas non plus l'hydrogène et l'oxygène, même sous l'influence de très fortes tensions.

46. Acétylène. — I. — Dans une expérience, aujourd'hui classique, M. Berthelot a montré que le carbone se combine directement à l'hydrogène pour former l'acétylène dans l'arc électrique (ce qui n'a pas lieu sous l'influence des étincelles ni de l'effluve). Cette réaction fondamentale paraît due à l'union de l'hydrogène libre au carbone gazeux, car la température est assez élevée pour que le carbone passe à l'état de gaz, probablement en changeant d'état allotropique : M. Berthelot, qui a développé cette hypothèse, pense qu'en l'adoptant, la synthèse de l'acétylène se trouverait ramenée à la simple action de l'échauffement (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 336).

Inversement, l'étincelle électrique agit sur l'acétylène pur, et elle en précipite du carbone jusqu'à ce que l'acétylène soit mêlé de sept fois son volume d'hydrogène. Au delà de cette proportion, réalisée, soit à l'avance, soit par suite de la décomposition même, l'action de l'étincelle demeure presque insensible.

Il y a donc équilibre entre l'acétylène, l'hydrogène et le carbone; on doit remarquer que cet équilibre ne se produit que sur le trajet de l'étincelle et à condition que le carbone soit réduit en vapeur, grâce à la température exceptionnellement élevée de l'étincelle.

M. Berthelot a étudié l'influence de la pression sur ces équilibres (*Annales de chimie et de physique*, octobre 1869, p. 200). Pour chaque pression comprise entre $0^{atm},13$ et $5^{atm},0$, il déterminait la proportion limite d'acétylène, mêlé d'hydrogène, qui constitue un mélange inaltérable ; il a obtenu les nombres suivants :

Pression en mètres de mercure.	Proportion limite d'acétylène sur 100 volumes.
mètres.	
3,46	11,9
0,76	12,0 à 12,5
0,42	11,9
0,41	12,0
0,31	6,5
0,23	3,5
0,18	3,1
0,10	3,1

Ici apparaît une loi de discontinuité, bien différente de celle qui préside à la tension des vapeurs, et due probablement aux conditions particulières des expériences faites avec l'étincelle électrique qui n'agit jamais à la fois que sur une très petite fraction du mélange gazeux. On voit en effet que lorsque la *pression varie d'une manière continue, l'équilibre entre l'acétylène, le carbone et l'hydrogène change par sauts brusques et suivant des rapports multiples les uns des autres.*

Ces résultats rappellent ceux que M. Bunsen a obtenus dans l'étude des mélanges combustibles gazeux, mais ils se prêteraient à des remarques du même genre. Du reste, ces variations, tout en ayant lieu par sauts brusques, se font bien dans le même sens que pour la dissociation des systèmes homogènes soumis à la seule action de la chaleur : *quand la pression augmente, la décomposition de l'acétylène est moins complète.*

II. — L'effluve électrique ne détermine pas la combinaison de l'hydrogène avec le carbone solide. Elle agit sur l'acétylène en le polymérisant et en formant surtout des corps solides et résineux (MM. Thénard et Berthelot).

47. Acide cyanhydrique.—De fortes étincelles électriques produisent de l'acide cyanhydrique en traversant un mélange d'azote et d'acétylène (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1869, tome XVIII, p. 162). Il se forme en même temps du charbon et de l'hydrogène, engendrés par une décomposition distincte, mais simultanée de l'acétylène, mais on peut éviter cette complication en ajoutant à l'avance au mélange gazeux une grande quantité d'hydrogène, par exemple dix fois le volume d'acétylène. La réaction répond alors à l'équation suivante :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2\,C^2AzH.$$

Cette réaction commence assez rapidement, mais elle ne tarde pas à se ralentir. On peut la pousser jusqu'au bout et faire disparaître complètement en 12 ou 15 heures un volume déterminé d'acétylène, en plaçant à l'avance dans le mélange gazeux une goutte de potasse très concentrée destinée à absorber l'acide cyanhydrique au fur et à mesure de sa formation.

De même, en présence d'un excès d'acétylène, on peut changer en acide cyanhydrique la plus grande partie et peut-être la totalité d'un volume donné d'azote. On retrouve ici *l'action de masse qui favorise les combinaisons.*

Réciproquement, un mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène, traversé par une série d'étincelles, fournit de l'acétylène.

En résumé, il s'établit entre l'hydrogène, l'azote, l'acétylène et l'acide cyanhydrique un certain équilibre variable avec les proportions relatives : si l'on trouble cet équilibre en absorbant l'un des corps à mesure qu'il se forme, la réaction marche jusqu'au bout.

48. Équilibres complexes. — Nous venons de résumer les principaux phénomènes d'équilibre produits par l'électricité sur les composés binaires. Nous ne nous arrêterons pas ici aux équilibres plus complexes qui s'établissent sous cette même influence dans des systèmes qui contiennent un plus grand nombre de corps qu'un composé et ses deux éléments. Signalons seulement, à ce point de vue, les expériences suivantes :

Les équilibres entre l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'oxygène, ce dernier gaz étant pris en quantité insuffisante par rapport aux autres (M. Bunsen, *Annalen der Chemie und Pharmacie,* 2e série, tome IX, p. 137, et *Annales de chimie et de physique,* année 1853, tome XXXVIII).

Les équilibres entre l'hydrogène, l'oxygène et le carbone développés sous l'influence des étincelles électriques (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique,* année 1869, tome XVIII, page 185 et *Bulletin de la Société chimique,* année 1870, tome XIII, p. 105) ;

L'action de l'étincelle électrique sur le protoxyde et le bioxyde d'azote, où intervient la formation de l'acide hypoazotique (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique,* année 1875, 5e série, tome VI).

CHAPITRE III

Équilibres entre deux réactions chimiques.

49. Les phénomènes de dissociation sont des réactions simples qui se passent entre deux éléments; l'équilibre se produit alors entre la chaleur qui tend à détruire la combinaison et l'affinité chimique qui tend à la reformer. Mais on connaît un grand nombre d'équilibres plus complexes, où interviennent plus de deux corps, et où l'équilibre s'établit entre des affinités chimiques antagonistes.

De même que pour la dissociation, le système des corps en présence peut être homogène ou non homogène.

Le type de ces équilibres nous est donné par les phénomènes d'éthérification. Lorsqu'un alcool et un éther sont mis en présence, ils tendent à s'unir, mais avec élimination d'eau, et en même temps l'eau tend à décomposer l'éther formé. M. Berthelot, dans un travail qui est un véritable modèle, a étudié ces questions de la manière la plus rigoureuse et la plus complète : nous devons donc nous y arrêter d'une façon toute particulière.

§ 1. — SYSTÈMES HOMOGÈNES.

50. Éthérification dans les systèmes liquides. — (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1862, t. LXV et LXVI; année 1863, tome LXVIII.) — Le fait de l'équilibre qui tend à se produire dans l'éthérification se constate par les expériences faites en partant de deux systèmes inverses. Par exemple, chauffons pendant vingt-quatre heures à 200 degrés, dans des tubes scellés, presque entièrement remplis, d'un côté de l'alcool et de l'acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$, pris à équivalents égaux, de l'autre côté de l'éther benzoïque avec un double équivalent d'eau :

$$C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4$$
$$(C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4 - H^2O^2) + H^2O^2.$$

Ces deux expériences inverses conduiront au même résultat : le produit renfermera les 66,5 pour 100 de son poids d'éther benzoïque; le reste, soit un tiers, sera un mélange d'alcool et d'acide libres.

On peut démontrer que la présence de l'eau est la seule cause qui intervienne pour limiter ainsi la combinaison d'un acide avec un alcool. Il suffit, en effet, pour obtenir une éthérification complète, d'éliminer à mesure qu'elle se

trouve mise en liberté l'eau qui se produit dans la réaction progressive de l'acide sur l'alcool. Prenons, par exemple, de l'alcool éthalique et de l'acide stéarique à équivalents égaux, c'est-à-dire un alcool et un acide fixes : chauffons-les vers 215 degrés en vase clos, en ayant soin de mettre en présence, dans un tube spécial, quelques fragments de baryte caustique : *l'éthérification sera complète.* (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1863, tome LXVIII, p. 232 et 233.)

Nous avons à étudier la limite et la vitesse de la réaction :

1° Quand l'alcool et l'acide sont en proportions atomiques;

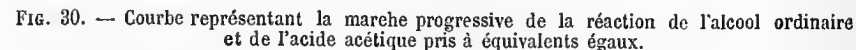
2° Quand l'un des corps présents dans la réaction est en excès.

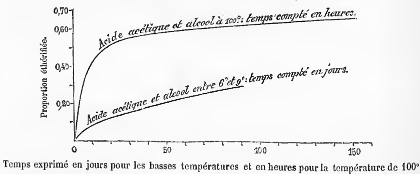
I. — La *vitesse de la réaction* croît très rapidement avec la température. Prenons, par exemple, de l'acide acétique et de l'alcool à équivalents égaux : la limite sera atteinte :

A la température ordinaire, au bout de seize années;
A 100 degrés, après 150 ou 200 heures;
A 170 degrés, après 42 heures;
A 200 degrés, après 24 heures;

Un contact de 49 jours, c'est-à-dire près de 1200 heures, à la température de 6 à 9 degrés, produit à peu près autant d'éther acétique qu'un contact de 4 heures seulement à 100 degrés.

La vitesse va en diminuant à mesure que la proportion d'éther formé devient plus grande; très rapide au début, la réaction se ralentit de plus en plus. La loi de cette diminution, telle que la donne l'expérience, est conforme aux résultats du principe suivant posé par M. Berthelot : *Les quantités d'acide et d'alcool qui se combinent à chaque instant sont proportionnelles au produit des masses réagissantes,* lesquelles diminuent sans cesse par le fait même de la transformation du système. (*Annales de chimie et de physique*, année 1862, tome LXVI, p. 110.)


Fig. 30. — Courbe représentant la marche progressive de la réaction de l'alcool ordinaire et de l'acide acétique pris à équivalents égaux.



Temps exprimé en jours pour les basses températures et en heures pour la température de 100°

Échelles : 0mm,5 pour une heure à la température de 6°,9; 0mm,5 pour un jour à la température de 100°; 5 millim. pour 0,1 de mélange éthérifié.

Appelons t le temps, y les quantités qui se combinent, l la limite caractéristique de l'équilibre. Si l'on est parti d'un équivalent d'alcool et d'un équivalent d'acide, il ne reste plus au bout du temps θ que $(1-y)$ équivalents, soit d'alcool, soit d'acide. La loi empirique indiquée peut donc s'écrire :

$$\frac{dy}{dt} = k\left(1-\frac{y}{l}\right)^2,$$

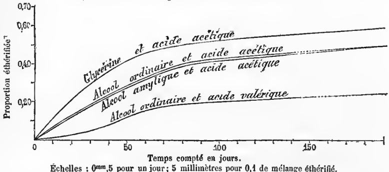
d'où en intégrant :

$$1 = (kt+1)\left(1-\frac{y}{l}\right).$$

Le coefficient k dépend de la température θ : il peut être remplacé par une fonction exponentielle de la température θ, telle que nA^θ. Il est 22 000 fois plus grand à 200 degrés que vers 7 degrés.

Les divers alcools homologues (alcools normaux) se combinent à un même acide sensiblement avec la même vitesse. Les divers acides homologues se combinent avec une vitesse d'autant plus grande que leur équivalent est plus faible.

Fig. 31. — Courbe représentant la réaction de différents acides avec différents alcools, pris à équivalents égaux à la température ordinaire.



Temps compté en jours.
Échelles : 0mm,5 pour un jour; 5 millimètres pour 0,1 de mélange éthérifié.

II. — La *limite* de la réaction, dans la formation des éthers, est sensiblement indépendante de la température. M. Berthelot a trouvé, en effet, que pour l'acide acétique et l'alcool, mêlés à équivalents égaux, la proportion centésimale d'acide éthérifié atteint :

A la température ordinaire, au bout de 16 années (1)	65,2
A 100 degrés, après un temps très long..........	65,6
A 170 degrés, après 42 heures..................	66,5
A 200 degrés, après 24 heures..................	67,3
A 220 degrés, après 38 heures..................	66,5

nombres qui peuvent être regardés comme presque identiques.

M. Berthelot a étudié en détail comment la grandeur de cette limite varie suivant la nature des corps qui réagissent, et il est arrivé à une loi remarquable, bien propre, comme il le dit, à faire réfléchir sur la généralité des conditions mécaniques qui déterminent les phénomènes chimiques :

(1) Voir *Annales de chimie et de physique*, année 1878, tome XIV, p. 437.

« *Les proportions équivalentes d'un acide et d'un alcool primaire qui entrent en combinaison, ces deux corps étant mis en présence à équivalents égaux, sont presque indépendantes de la nature individuelle de l'acide et de l'alcool.* »

La proportion d'éther formé oscille entre 60 et 70 pour 100, c'est-à-dire autour des deux tiers d'équivalent. Elle est donc presque indépendante des diversités d'équivalents, de volatilité, de solubilité, en un mot des propriétés physiques et chimiques. La même relation s'étend aux corps polyatomiques, acides ou alcools : on la retrouve, par exemple, pour la glycérine et l'érythrite. Elle ne devient franchement différente que pour les phénols (M. Berthelot), les alcools secondaires et surtout les alcools tertiaires (M. Mentschutkine).

Cette loi, d'après laquelle la limite d'équilibre dépend surtout de la *fonction chimique*, n'est pas cependant absolument rigoureuse, pas plus que toutes les autres lois physiques ; ainsi, des expériences comparatives, faites sur des systèmes métamères (éther acétique de l'alcool amylique et éther valérique de l'alcool éthylique) ne conduisent pas exactement à la même limite, mais seulement à des valeurs très voisines les unes des autres.

Nom du système.	Température.	Durée.	Volume correspondant à 1 gramme.	Limite.
—	—	—	—	—
			cent. cub.	
Ethyl-valérique...	210°	43h	3,7	65,80
Amyl-acétique....	210°	43h	2,8	68,20

Rappelons que si la nature individuelle de chaque corps disparaît en quelque sorte devant cette loi générale, elle se retrouvait tout à l'heure pour la vitesse de la réaction : avec l'acide acétique, par exemple, la limite, tout en étant la même, est plus rapidement atteinte qu'avec l'acide butyrique ou l'acide valérique, qui sont moins énergiques et ont un équivalent plus élevé.

III. — Considérons maintenant quelle est l'influence de l'*excès* de l'un des corps réagissants : alcool, acide, eau et éther. De même que pour les phénomènes de dissociation, étudiés postérieurement aux recherches de M. Berthelot, l'équilibre varie d'une manière *continue* suivant les masses relatives des composants : toutes les fois que l'une d'entre elles augmente, elle produit l'accroissement de la réaction corespondante et par conséquent la diminution de la réaction inverse. On a reconnu que toutes les fois que la masse d'un des composants est notablement plus petite que celle des autres, si elle varie seule, les réactions tendront à devenir proportionnelles à la plus petite masse : cette relation n'est autre que la proportionnalité approximative qui existe entre les causes et leurs effets, pour des variations qui ne sont pas trop étendues.

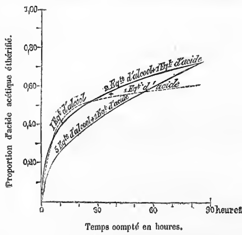
Précisons ces résultats pour les différents cas que l'on peut examiner.

Si l'*on fait réagir* 1 *équivalent d'acide sur plusieurs équivalents d'alcool*, la quantité d'éther formé croît progressivement avec le nombre d'équivalents d'alcool. L'acide se rapproche ainsi indéfiniment de l'état de combinaison totale, parce que l'excès d'alcool tend à atténuer l'influence antagoniste de l'eau.

Nombre d'équivalents d'alcool ordinaire pour un équivalent d'acide acétique.	Limite. en centièmes
—	—
1,0	66,5
1,5	77,9
2,0	82,8
3,0	88,2
4,0	90,2
5,4	92,0
12,0	93,2
19,0	95,0
500,0	Le liquide ne rougit plus le tournesol.

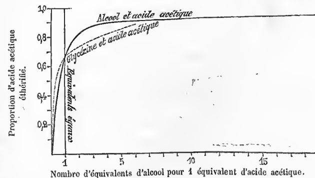
En même temps, la vitesse de la réaction augmente avec l'excès d'alcool. Les courbes suivantes représentent ces diverses circonstances du phénomène.

Fig. 32. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'alcool sur la vitesse de l'éthérification de l'acide acétique à la température de 100 degrés.



Temps compté en heures.
Échelles : 2mm,5 pour une heure ; 5 millimètres pour 0,1 d'acide acétique éthérifié.

Fig. 33. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'alcool sur la limite de l'éthérification de l'acide acétique : 1 équivalent d'acide acétique et n équivalents d'alcool.

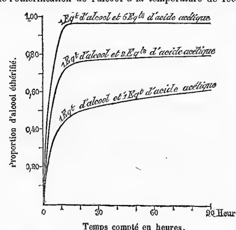


Nombre d'équivalents d'alcool pour 1 équivalent d'acide acétique.
Échelles : 3mm,8 pour chaque équivalent d'alcool, mêlé à 1 équivalent d'acide acétique ; 3mm,8 pour 0,1 d'acide acétique éthérifié.

Si l'on fait *agir 1 équivalent d'alcool sur plusieurs équivalents d'acide*, la quantité d'alcool éthérifié s'accroît de même progressivement avec la proportion d'acide. Ici encore, le système tend vers une éthérification complète, parce que l'influence antagoniste de l'eau est de plus en plus détruite par la présence d'un excès d'acide. — Il est à remarquer que l'accroissement dans la quantité d'éther formé est un peu plus rapide pour un certain excès d'acide que pour un excès équivalent d'alcool; l'acide exerce donc en quelque sorte une influence prépondérante sur l'éthérification; cependant cette prépondérance n'est pas très prononcée, c'est-à-dire que l'influence chimique d'une certaine masse d'alcool sur la formation d'un éther neutre est à peu près la même que l'influence chimique d'une masse équivalente d'acide.

Nombre d'équivalents d'acide acétique pour un équivalent d'alcool.	Limite. en centièmes
—	—
1,0	66,5
0,67	51,9
0,50	41,4
0,36	30,6
0,33	29,3
0,25	22,6
0,18	17,1
0,08	7,8
0,05	5,0

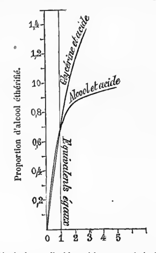
Fig. 34. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'acide acétique sur la vitesse de l'éthérification de l'alcool à la température de 100 degrés.



Temps compté en heures.

Échelles : $0^{mm},5$ pour une heure; 5 mill. pour 0,1 d'alcool éthérifié.

FIG. 35. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'acide acétique sur la limite d'éthérification de l'alcool : 1 équivalent d'alcool et n équivalents d'acide acétique.

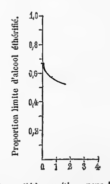


Nombre d'équivalents d'acide acétique pour 1 équivalent d'alcool.

Échelles $3^{mm},8$ pour chaque équivalent d'alcool mêlé à 1 équivalent d'acide acétique; $3^{mm},8$ pour 0,1 d'alcool éthérifié.

Si l'on met *un excès d'éther neutre* en présence d'un acide et d'un alcool à équivalents égaux, la proportion d'acide éthérifié diminue, et cette diminution s'accroît d'une manière continue avec la proportion d'éther neutre. Ainsi la préexistence de l'éther neutre diminue de plus en plus l'influence des affinités qui déterminent la formation d'une nouvelle proportion de ce même éther neutre.

FIG. 36. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'éther neutre sur la grandeur de la limite : 1 équivalent d'acide acétique et n équivalents d'éther acétique.



Nombre d'équivalents d'éther acétique pour 1 équivalent d'alcool.

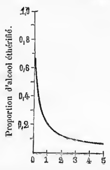
Échelles : $3^{mm},8$ pour chaque equivalent d'éther acétique, ajouté à 1 équivalent d'alcool; $3^{mm},8$ pour 0,1 d'alcool éthérifié.

L'éther acétique se comporte donc tout autrement qu'un dissolvant étranger à

la réaction (1), car d'autres expériences ont montré que la limite n'est pas sensiblement modifiée par un dissolvant de cette espèce (acétone, éther ordinaire, dans l'éthérification de l'acide acétique). L'éther acétique se comporte différemment, parce qu'il est précisément l'un des produits de la réaction.

Si l'*on fait réagir un acide et un alcool à équivalents égaux, en présence d'un excès d'eau*, la proportion d'éther formé diminue à mesure que l'eau augmente progressivement, sans cependant jamais devenir nulle, quel que soit l'excès d'eau employée. L'influence d'un certain excès d'eau (jusqu'à $1/2\ H^2O^2$) pour diminuer la quantité d'acide éthérifié, ne diffère pas beaucoup de l'influence de l'excès d'éther neutre équivalent.

FIG. 37. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'eau sur la grandeur de la limite : 1 équivalent d'alcool avec 1 équivalent d'acide acétique et n doubles équivalents d'eau H^2O^2.



Nombres de doubles équivalents d'eau H^2O^2 pour 1 équivalent d'alcool.

Echelles : $3^{mm},8$ pour chaque double équivalent d'eau H^2O^2 ajouté à 1 équivalent d'alcool; $3^{mm},8$ pour 0,1 d'alcool éthérifié.

Inversement, si l'on fait agir sur un équivalent d'éther neutre des proportions d'eau croissantes, la quantité d'éther décomposé augmente sans cesse et d'une manière *continue* sans cependant devenir égale à l'éther total, même en présence d'une très grande quantité d'eau. — Lorsque la quantité d'eau ajoutée est très considérable, la masse de l'eau qui disparaît par suite de la décomposition tend à devenir proportionnelle à la masse de l'éther mis en réaction : cette proportionnalité, d'ailleurs, n'est point tout à fait rigoureuse, car elle tend vers l'égalité, c'est-à-dire vers une décomposition complète, pour une quantité d'eau infinie : en d'autres termes, une trace d'éther neutre se détruit à peu près complètement en présence de l'eau. — Au contraire, dans les systèmes où la proportion d'eau est très faible, la quantité d'éther décomposé est sensiblement

(1) Les expériences faites sur l'influence d'un dissolvant étranger, c'est-à-dire sur celle de la raréfaction des masses actives dans un système liquide, n'ont porté jusqu'ici que sur un petit volume de dissolvant. Or, « il convient d'observer que d'après les valeurs citées plus loin sur les systèmes gazeux, la limite changerait à peine si l'on se bornait à doubler le volume occupé par un liquide. Il conviendrait donc d'étudier la raréfaction de matière produite par un dissolvant en employant ce dernier en proportion plus considérable, de façon à y diminuer davantage la densité de la matière active. » (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 78.) Cette étude correspondrait à celles qui se rapportent à l'influence de la pression dans les systèmes gazeux.

proportionnelle à l'eau mise en réaction : une trace d'eau décompose une quantité pour ainsi dire équivalente d'éther. Ici encore, la plus petite des masses chimiques exerce une réaction d'abord proportionnelle à son poids, mais qui tend à devenir complète à mesure que cette masse devient moins considérable.

IV.—*L'influence de la fonction chimique* des alcools et des acides dans l'éthérification avait déjà été examinée, comme nous venons de le voir, par M. Berthelot. Cette étude a été reprise dans ces derniers temps par M. Mentschutkine qui s'est attaché surtout à déterminer l'influence de l'isomérie au moyen d'expériences faites sur les alcools secondaires et tertiaires, inconnus à l'époque des travaux de M. Berthelot (M. Mentschutkine, *Mémoires de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, année 1879, tome XXVI, n° 9, et *Annales de chimie et de physique*, juillet 1880).

Au point de vue de la *vitesse*, les alcools secondaires et surtout les alcools tertiaires se distinguent des alcools proprement dits par la lenteur de l'éthérification. La vitesse initiale est plus forte pour les alcools primaires saturés : elle devient moindre pour les alcools secondaires et très faible pour les alcools tertiaires : elle est également très faible pour les phénols.

Au point de vue de la *limite*, nous avons déjà fait remarquer que, d'après les travaux de M. Berthelot, l'éthérification est presque indépendante de la nature de l'acide et de l'alcool lorsqu'il s'agit des alcools primaires saturés : la limite de la réaction dépend presque exclusivement des rapports qui existent entre le nombre d'équivalents de ces corps. Cette loi cependant n'est qu'approchée et M. Mentschutkine insiste sur ce que à partir de l'alcool éthylique, la limite augmente avec l'équivalent.

Pour les alcools secondaires et tertiaires, les résultats ne sont plus les mêmes. Les limites d'éthérification sont plus faibles pour les alcools secondaires que pour les alcools primaires, et deviennent incomparablement plus basses pour les alcools tertiaires.

		Proportion éthérifiée dans la première heure, avec l'acide acétique, à la température de 155°.	Limite d'éthérification avec l'acide acétique, à la température de 155°.
	ALCOOLS PRIMAIRES.		
Saturés :	Méthylique	55,6	69,6
	Éthylique	47,0	66,6
	Propylique	46,9	66,9
	Butylique normal	46,9	67,3
	Isobutylique	44,4	67,4
	Octylique (1)	46,6	72,3
	Cétylique (1)	»	80,4
Non saturés :	Allylique	35,7	59,4
	Benzylique	38,6	60,8

(1) Les systèmes formés par l'acide acétique avec l'alcool octylique et avec l'alcool cétylique ne sont pas homogènes à la température de 155 degrés.

	Proportion éthérifiée dans la première heure avec l'acide acétique à la température de 155°.	Limite d'éthérification avec l'acide acétique à la température de 155°.
ALCOOLS SECONDAIRES.		
Saturés : Alcool isopropylique (diméthyl-carbinol)	26,5	60,5
Éthyl-méthyl-carbinol	22,6	59,3
Isopropyl-méthyl-carbinol	19,0	59,3
Diéthyl-carbinol	16,9	58,7
Hexyl-méthyl-carbinol	21,1	62,0
Non saturés : Éthyl-vinyl-carbinol	14,9	52,3
Diallyl-carbinol	»	50,1
ALCOOLS TERTIAIRES (1).		
Saturés : Triméthyl-carbinol	1,4	6,6
Éthyl-diméthyl-carbinol	0,8	2,5
Diéthyl-méthyl-carbinol	1,0	3,8
Propyl-diméthyl-carbinol	2,2	0,8
Isopropyl-diméthyl-carbinol	0,9	0,8
Non saturés : Allyl-diméthyl-carbinol	3,1	7,3
Allyl-diéthyl-carbinol	»	4,7
Allyl-dipropyl-carbinol	»	0,5
Diallyl-méthyl-carbinol	»	5,4
Diallyl-propyl-carbinol	»	3,1
PHÉNOLS (2).		
Phénol	1,5	8,6
Paracrésol	1,4	9,6
Thymol	0,5	9,5
Naphtol	»	6,2

Les recherches de M. Mentschutkine distinguent donc nettement les alcools secondaires et tertiaires d'avec les alcools proprement dits : elles peuvent même être appliquées pour reconnaître la nature primaire, secondaire ou tertiaire d'un alcool.

L'influence de l'isomérie du radical hydrocarboné est assez faible pour les alcools étudiés. M. Mentschutkine annonce que dans l'éthérification des acides isomères qu'il décrira plus tard (3), cette influence peut au contraire devenir très grande.

V.— L'éthérification des *acides minéraux* a été tout récemment de la part de

(1) Dans l'éthérification des alcools tertiaires, il se forme des quantités assez considérables d'hydrocarbures, de sorte que les limites observées ne doivent pas être considérées comme étant les véritables : ces dernières seraient plus élevées.

(2) Dans les expériences de M. Mentschutkine, les phénols donnaient des systèmes complètement homogènes et l'on n'observait aucun signe de décomposition. Il faut en conclure que l'éthérification des phénols dans ces conditions s'opère normalement tandis, qu'elle est anomale pour les alcools tertiaires.

(3) Voir ce second mémoire dans les *Annales de chimie et de physique*, mai 1881.

M. Villiers l'objet d'expériences spéciales (*Annales de chimie et de physique*, septembre 1880). Il a étudié les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique. Dans tous ces cas, la production de l'éther ordinaire complique la réaction : avec l'acide sulfurique, elle a lieu déjà à des températures assez basses; il en résulte une *rétrogradation*, c'est-à-dire qu'on observe d'abord une première limite correspondant à l'absence de l'éther ordinaire, et qu'ensuite le système tend progressivement vers une seconde limite due à un nouvel équilibre où l'éther ordinaire entre en jeu. Ainsi avec des équivalents égaux d'alcool et d'acide sulfurique à la température de 44 degrés, on a observé :

Coefficients d'éthérification.	Coefficient initial.............	59,0
	— après 69 jours.....	48,7
	— après 142 jours.....	44,5
	— après 221 jours.....	44,5

Pour les hydracides, les vitesses d'éthérification sont très différentes. L'acide iodhydrique s'éthérifie plus rapidement que l'acide bromhydrique; tous deux s'éthérifient plus vite que les acides organiques tels que l'acide acétique.

Quant à l'acide chlorhydrique, il s'éthérifie au contraire avec une extrême lenteur, et beaucoup moins vite que l'acide acétique.

La vitesse d'éthérification est, comme pour les acides organiques, très différente suivant la température.

La limite de l'éthérification est, comme on l'a vu, indépendante de la température lorsqu'il s'agit des acides organiques. Il n'en est pas de même pour les acides bromhydrique et iodhydrique; la limite atteinte à 44 degrés est supérieure à celle qui s'établit à la température ordinaire, et toutes deux sont très inférieures à la limite commune observée pour les acides organiques. Ces circonstances particulières aux acides minéraux paraissent se rattacher à l'existence de combinaisons qui se forment entre ces acides et l'alcool ou l'éther : l'accroissement de la limite avec la température serait expliqué par la dissociation de ces combinaisons ainsi que par celle des hydrates des hydracides.

VI. — *Le partage des alcools entre les acides* est un problème encore plus compliqué que les précédents. Il a été étudié par M. Berthelot, tant au point de vue chimique qu'au point de vue thermique. Les résultats obtenus sont conformes aux règles de statique fondées sur la thermochimie (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 671).

51. Éthérification dans les systèmes gazeux. — M. Berthelot a poursuivi ses recherches sur l'éthérification dans des conditions très intéressantes pour la théorie, quoiqu'elles soient plus difficiles à réaliser et qu'elles se présentent beaucoup plus rarement en pratique : c'est le cas où tous les corps considérés, alcool, acide, éther et eau, sont entièrement à l'état gazeux.

On retrouve tout d'abord ici le fait de l'équilibre. Par exemple, chauffons soixante-dix-sept heures, à 195 degrés, 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide acétique dans des conditions telles que 1 gramme du mélange occupe 37 centimètres cubes : la proportion d'acide éthérifié est de 72,3 pour 100; or,

on arrive exactement au même résultat lorsque, pour les mêmes conditions de volume, de température et de durée, on décompose 1 équivalent d'éther acétique par 1 double équivalent d'eau.

Ce qui fait surtout l'intérêt de ces expériences, c'est qu'elles permettent d'apprécier dans l'éthérification l'influence de la *pression*, ou pour parler plus exactement, de la condensation de la matière, du degré de rapprochement des molécules.

I. — La *vitesse* de la réaction dépend ici non seulement de la température, mais encore de la pression.

Elle croît très rapidement avec la température, de même que pour les systèmes liquides. Seulement, toutes choses étant égales d'ailleurs, la vitesse des réactions est moindre pour les systèmes liquides que pour les systèmes gazeux. Ainsi chauffons à 200 degrés de l'acide acétique et de l'alcool pris à équivalents égaux, d'un côté à l'état liquide, de l'autre à l'état gazeux (1 gramme dans 1560 centimètres cubes) : la limite sera atteinte, dans le premier cas, en vingt heures; dans le second, en quatre cent cinquante-huit heures au plus. Ainsi l'état gazeux, loin d'accélérer les réactions éthérées, les ralentit.

La pression, dans un système gazeux, fait varier la vitesse de la réaction, qui croît avec elle. Voici un exemple pour l'alcool et l'acide acétique, pris à équivalents égaux et chauffés à 200 degrés (*Annales de chimie et de physique*, année 1862, 3e série, t. LXVI, p. 57) :

Température.	Durée de l'expérience.	Volume occupé par un gramme du mélange.	Proportion d'acide éthérifié.
—	—	—	—
degrés.	heures.	cent. cub.	
200	208	555	47,8 %
200	458	1562	49,0

La proportion éthérifiée est à peu près la même dans les deux cas, et cependant la durée de l'action a été plus que doublée dans le second ; il a suffi, pour obtenir ce résultat, de tripler le volume gazeux du second mélange. Dans ces deux expériences, on est du reste très loin encore de la limite.

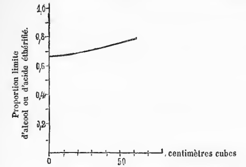
C'est précisément pour cette raison que l'éthérification est plus rapide dans les systèmes liquides où la même matière occupe un volume au moins 50 fois moindre qu'à l'état gazeux.

II. — La limite de l'éthérification, dans un système gazeux, dépend de la pression, c'est-à-dire de l'état de condensation de la matière (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, tome LXVI, p. 59, et tome LXVIII, page 239; *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 76). A mesure que la pression devient plus faible, c'est-à-dire que le volume occupé par un poids donné de matière devient plus considérable, la proportion d'éther formé augmente, c'est-à-dire que la réaction qui absorbe de la chaleur se poursuit davan-

tage. Par exemple, pour l'alcool et l'acide acétique à équivalents égaux, chauffés à 200 degrés, la quantité d'éther formé a été :

1 gramme du mélange occupant	2cent. cub.,6 (état liquide)...... ..	66,2 %
— —	36 cent. cub. (état gazeux).......	72,5
— —	58 cent. cub. (état gazeux).......	77,2

Fig. 38. — Courbe représentant l'influence de la raréfaction des systèmes gazeux sur la grandeur de la limite, dans l'éthérification.



Volume gazeux correspondant à un gramme du mélange.
Échelles : 1mm,8 pour 10 centimètres cubes du volume gazeux occupés par un gramme.
3mm,8 pour 0,1 d'alcool éthérifié.

On ne peut guère pousser ces expériences beaucoup plus loin, parce que l'on est arrêté par le ralentissement de la réaction. Cependant, d'après certaines observations, on est en droit de supposer que si un gramme du mélange était porté à un volume de 1562 centimètres cubes et maintenu à la température de 200 degrés pendant plusieurs milliers d'heures, on atteindrait une limite encore beaucoup plus élevée.

M. Berthelot rapproche ces résultats de ceux qui ont été obtenus pour l'acide iodhydrique gazeux (voir n° 31).

III. — Enfin l'excès de l'un des corps mis en présence changerait les résultats de l'expérience absolument de même que pour les systèmes liquides.

52. Décomposition des sels par l'eau : systèmes homogènes : équilibres dans les dissolutions. — Les expériences de thermochimie ont permis de constater qu'un grand nombre de sels sont décomposés par l'eau dans leurs dissolutions, d'une manière souvent plus ou moins incomplète, et quoique aucun changement ne se manifeste à la vue. Il y a alors équilibre, dans un système homogène, entre l'eau, le sel primitif et les produits de sa décomposition, acide hydraté et oxyde hydraté. L'eau intervient chimiquement dans ces équilibres ; ils ne doivent donc pas être confondus avec la dissociation, puisque les corps produits par l'action de l'eau (acide hydraté et oxyde hydraté) ne préexistaient pas dans le sel décomposé. Ces phénomènes sont comparables aux équilibres observés dans la formation et la décomposition des éthers : ils obéis-

sent aux lois générales qui régissent la transformation partielle des systèmes homogènes. Souvent la décomposition s'accroît par la quantité d'eau, c'est-à-dire qu'elle est influencée par l'action de masse, ce qui, dans le cas actuel, est peut-être dû à la formation d'hydrates plus avancés (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 199 et 275).

Dans tous ces phénomènes, l'équilibre s'établit entre deux réactions opposées dont l'une dégage de la chaleur, tandis que l'autre en absorbe. Cette condition est commune aux dissolutions des alcoolates alcalins, des sels ammoniacaux et métalliques, des sels acides et des sels doubles, aussi bien qu'aux mélanges éthérés, aux mélanges gazeux des carbures pyrogénés diversement condensés, et aux composés binaires à l'état de dissociation. L'ensemble de ces effets qui s'exercent dans les dissolutions peut être exprimé pour abréger par le mot *énergie de désagrégation*. En réalité, ce sont des équilibres dans lesquels l'énergie calorifique exécute le travail nécessaire pour opérer la décomposition partielle des combinaisons, mais cette décomposition ne paraît pas être produite en général par une action simple et directe comme dans le cas des combinaisons binaires (voir pour plus de détails, M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 202).

La plupart des expériences faites sur ces sujets si importants et si variés sont dues à M. Berthelot. Elles consistent, en principe, à déterminer les quantités de chaleur dégagées en faisant réagir sur une dissolution saline des masses d'eau croissantes : les variations thermiques sont en effet très différentes suivant que l'addition d'eau produit un effet chimique ou un effet purement physique dû à la dilution. Les résultats obtenus par cette méthode générale de thermochimie s'accordent d'ailleurs avec les expériences diverses auxquelles on peut soumettre, dans chaque cas particulier, le système dont il s'agit d'apprécier la constitution.

Jusqu'ici, on n'a déterminé *numériquement* la proportion de chacun des corps existant dans ces dissolutions que dans un très petit nombre de cas. Nous résumerons donc très rapidement les résultats obtenus en nous attachant aux réactions qui ont été étudiées avec le plus de détails.

I. — Les acides forts, en se combinant aux bases fortes, donnent des sels neutres qui ne sont pas décomposés par l'eau; c'est ce qui résulte d'un grand nombre d'expériences exécutées sur les azotates de potasse et de soude, les chlorures de potassium et de sodium, les sulfates neutres de potasse et de soude: pour tous ces corps, la dilution ne change pas la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison.

II. — Les acides forts, en se combinant avec l'ammoniaque, donnent des sels qui à la température ordinaire ne sont pas décomposés par l'eau d'une manière notable. Cependant, quoique insensible au thermomètre, cette décomposition existe réellement, mais elle ne dépasse pas un à deux dix-millionièmes du poids du sel : elle peut se démontrer en faisant barboter longtemps un courant d'air à travers une dissolution, car il s'y produit alors une réaction acide très appréciable, tandis que l'ammoniaque déplacé peut se reconnaître au moyen du réactif de Nessler. A la température de 100 degrés, la décomposition est plus

notable; M. Dibbits, qui l'a étudiée en détail (*Annales de Poggendorff*, année 1873, tome CL), conclut que pour chaque sel ammoniacal, la fraction de sel solide décomposé est constante, quelle que soit la concentration de la dissolution, au moins dans de certaines limites. Cela semblerait indiquer qu'il s'agit ici plutôt d'une dissociation par la chaleur que d'une décomposition par l'eau.

III. — Les acides faibles, en se combinant aux bases alcalines, donnent des sels qui, contrairement à ceux des acides forts, sont décomposés par l'eau. Pour les carbonates de potasse ou de soude, cette action, d'après les expériences de M. Berthelot, est à peine sensible; au contraire, les sulfures alcalins sont décomposés par un excès d'eau presque entièrement en sulfhydrates de sulfures et alcalis libres. (M. Thomsen, *Annales de Poggendorff*, tome CXL, p. 522). Les borates alcalins, d'après M. Berthelot, se trouveraient également en partie décomposés dans leurs dissolutions. Les acides gras, homologues de l'acide acétique, donnent avec la potasse et la soude des sels qui éprouvent sous l'influence de l'eau une décomposition notable: ce caractère s'accentue à mesure que l'équivalent s'élève, depuis l'acide formique, presque aussi énergique que les acides minéraux puissants, jusqu'aux acides stéarique et margarique dont les sels alcalins (savons) sont si facilement décomposés par l'eau froide en bases libres et sels acides (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique,* tome II, p. 246 et suivantes).

IV. — Mais ce sont surtout les sels ammoniacaux des acides faibles qui sont très nettement décomposés par l'eau. Les expériences de M. Berthelot ont porté principalement sur le borate et le carbonate d'ammoniaque. Pour ce dernier sel, les mesures calorimétriques ont même été assez détaillées pour permettre de déterminer l'état réel de la constitution des dissolutions (*Annales de chimie et de physique,* année 1873, tome XXIX, p. 433, et *Essai de mécanique chimique,* tome II, p. 229 et suivantes).

D'après les expériences faites, il n'est pas permis de supposer que 1 équivalent d'acide carbonique et 1 équivalent d'ammoniac dissous dans l'eau et mis en présence, s'unissent intégralement avec formation de 1 équivalent de carbonate neutre d'ammoniaque *réellement existant en totalité* et uniformément réparti dans la liqueur. Une portion seulement de l'acide carbonique et de l'ammoniaque sont à l'état de carbonate neutre véritable, le surplus formant du bicarbonate et de l'ammoniaque libre. L'état de séparation des composants ne paraît pas aller cependant jusqu'à la régénération d'une dose notable d'acide carbonique libre, en présence d'un excès d'ammoniaque, car le bicarbonate d'ammoniaque est relativement stable en présence de l'eau. Il s'établit donc en général un certain équilibre entre quatre composants : d'une part, le bicarbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque, lesquels tendent à former du carbonate neutre et de l'eau; d'autre part, le carbonate neutre d'ammoniaque et l'eau, lesquels tendent à régénérer du bicarbonate et de l'ammoniaque libre. En augmentant la proportion de l'un des quatre composants dans le système, on diminue celle du corps auquel il tend à s'unir et l'on accroît celle des deux corps opposés, préci-

sément comme dans l'équilibre des réactions éthérées. Voici comment M. Berthelot évalue l'état réel de ces systèmes :

Proportion d'eau.	État réel du système, exprimé en proportions de :		
	Bicarbonate d'ammoniaque.	Carbonate neutre d'ammoniaque.	Ammoniac libre AzH^3.
	1° Avec $CO^2 + AzH^3$:		
63 H^2O^2	0,30	0,40	0,30
110 H^2O^2	0,333	0,333	0,333
220 H^2O^2	0,38	0,24	0,38
1100 H^2O^2	0,44	0,12	0,44
	2° Avec $CO^2 + 3\frac{1}{2} AzH^3$:		
106 H^2O^2	0,18	0,64	2,68
385 H^2O^2	0,22	0,56	2,72
	3° Avec $CO^2 + 2 AzH^3$:		
220 H^2O^2	1,25	0,50	0,25

Si, avec $(CO^2 + AzH^3)$, on prend pour ordonnées les nombres d'équivalents d'eau et pour abscisses les quantités de carbonate neutre réel, on a une courbe hyperbolique dont l'asymptote est l'axe des ordonnées.

Si l'état initial répond à une combinaison moins avancée que l'état d'équilibre, le mélange donnera un dégagement de chaleur; il y aura absorption de chaleur si l'on part d'une combinaison plus avancée que l'état d'équilibre.

V. — Les sels formés par les oxydes métalliques, c'est-à-dire par des bases généralement très faibles, sont décomposés par l'eau d'une manière très marquée, même lorsque les oxydes y sont unis à des acides forts.

Les sels de sesquioxyde de fer fournissent l'un des exemples les plus nets de cette décomposition. Elle a été mise en évidence depuis longtemps pour l'acétate de fer par Péan de Saint-Gilles, pour le perchlorure de fer par MM. Debray, Krecke et Tichborne, enfin par les travaux de Graham sur la dialyse (1). Les expériences thermiques ont conduit à des résultats analogues. Ils sont très nets surtout pour l'acétate de fer; sa décomposition a lieu en raison des proportions relatives; elle augmente avec la température. Ces diverses réactions des sels de fer ne sont pas instantanées, mais progressives. Les effets observés ne sont pas toujours réversibles par le seul fait d'un changement réciproque dans les conditions de température ou de proportions relatives; cela vient de ce que le ses-

(1) Voir surtout les mémoires suivants : Péan de Saint-Gilles, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XLVI; Graham, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome LXV, p. 177; M. Debray, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1869, tome LXVIII; M. Krecke, *Iahresbericht*, année 1871; MM. Favre et Valson, *Comptes rendus*, tome LXXIV, p. 1165; M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1873, tome XXX, p. 145, et *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 283. — M. Wiedemann a fait sur la même question une nombreuse séries de déterminations fondées sur des observations magnétiques et publiées dans les *Annales de Poggendorff*, année 1878, tome V, p. 45.

quioxyde de fer une fois séparé des acides se modifie isomériquement et devient alors incapable de régénérer les combinaisons primitives.

Les autres sels métalliques éprouvent de la part de l'eau des réactions analogues. Citons entre autres la facile décomposition des borates métalliques. Il suffit de mettre de l'eau sur du borate de manganèse, pour qu'il se transforme rapidement en oxyde ; le borate d'argent est de même décomposé facilement par l'eau et c'est pour cela que, dans les dissolutions très étendues, les borates alcalins agissant sur l'azotate d'argent ne donnent que de l'oxyde d'argent (M. Joulin, *Annales de chimie et de physique*, année 1873, tome XXX, p. 273). Henri Rose expliquait cet effet par la décomposition des borates alcalins par l'eau.

VI.— Les sels acides formés par les acides bibasiques donnent encore avec l'eau une décomposition incomplète, que manifestent les mesures thermiques et qui résulte d'un équilibre. Il y a opposition entre la tendance à la formation du sel acide et sa tendance à la décomposition en eau et en sel neutre. Il est probable que ces effets sont dus à la formation des hydrates salins et des hydrates acides dans les liquides. Quoi qu'il en soit, l'équilibre dépend des proportions relatives des quatre composants et varie d'une manière continue avec elle.

Pour le bisulfate de potasse par exemple, l'équivalent de ce sel dissous dans deux litres de liquide serait décomposé environ au tiers : dans 20 litres, à un peu plus de moitié (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 321 et suivantes). Cette décomposition incomplète par l'eau contraste avec ce qui se passe avec les sels acides formés par quelques acides monobasiques : ces derniers sont décomposés entièrement par l'eau.

VII.— Les sels doubles peuvent être aussi partiellement décomposés par l'eau.

MM. Favre et Valson (1) qui ont particulièrement étudié ce genre de réactions, les désignent sous le nom de *dissociation cristalline*. Ils ont, par des expériences thermiques, montré que les sels doubles ne peuvent pas exister en présence d'un excès d'eau. En effet, on peut par exemple, dans de l'eau contenant 1 équivalent de sulfate de cuivre, dissoudre 1 équivalent d'un sulfate quelconque susceptible de former avec lui un sulfate double, sans que la chaleur mise en jeu pendant la dissolution diffère de celle que l'on aurait observée avec l'eau pure : inversement, on constate que les sulfates doubles formés par voie de cristallisation sont détruits par l'eau dans laquelle on les a fait dissoudre. L'application de cette même méthode a montré la destruction des aluns par l'eau : tout au moins, l'action dissolvante de l'eau paraît amener leurs éléments à un certain état d'indépendance réciproque.

(1) Bibliographie. MM. Favre et Valson, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1871, tome LXXIII, p. 721 et 1144; année 1872, tome LXXIV, p. 1016 et 1165; tome LXXV, p. 798, 925, 1000, 1066; année 1873, tome LXXVII, p. 101, 577, 802, 907; année 1874, tome LXXVIII, p. 668 et tome LXXIX, p. 968 et 1036. — M. Wiedemann a conclu également, d'après des observations magnétiques, à la complète décomposition de l'alun de fer, dans les dissolutions en sulfate de potasse et sulfate de fer (*Annales de Poggendorff*, année 1878, tome V, p. 57).

53. Partage d'une base entre deux acides dans les dissolutions. — Le partage d'une base entre deux acides a été, depuis Berthollet, étudié par un grand nombre de savants, et en particulier par M. Thomsen et M. Berthelot. Ce qui surtout le rend complexe, c'est que dans un grand nombre de cas, il faut tenir compte des hydrates formés par les acides en présence et des variations de composition de ces hydrates eux-mêmes. Examinons avec M. Berthelot les principaux cas que l'expérience apprend à distinguer (*Essai de mécanique chimique*, tome II; *Annales de chimie et de physique*, 4e série, tome XXIX, p. 433, et 5e série, tome IV, p. 74).

I. — Les acides monobasiques forts déplacent entièrement les acides faibles de leurs combinaisons avec les alcalis. La décomposition est déterminée par deux circonstances concomitantes : avant tout, la supériorité thermique de l'acide fort, qui, en déplaçant l'acide faible, produit un dégagement de chaleur : en second lieu, la décomposition partielle du sel de l'acide faible, sous l'influence de l'eau, en acide libre et en base libre, celle-ci s'unissant dès lors d'une manière complète avec l'acide fort pour former un sel plus stable. Ainsi l'acétate de soude est décomposé par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique : les formiates sont décomposés complètement par l'acide chlorhydrique, etc.

II. — Deux acides monobasiques dont la force est à peu près égale, c'est-à-dire qui dégagent, en formant des sels, des quantités de chaleur presque égales, se partagent au contraire une même base vis-à-vis de laquelle ils sont mis en présence. C'est ce qui paraît avoir lieu pour l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Les phénomènes les mieux étudiés au point de vue thermique sont ceux du déplacement des acides gras les uns par les autres : acides formique et acétique, acides formique et butyrique, acides acétique et butyrique, etc. (*Annales de chimie et de physique*, année 1875, tome VI). Les équilibres qui se produisent alors sont, d'après M. Berthelot, corrélatifs de l'existence de sels acides peu stables que les sels de ces acides monobasiques forment par l'action de l'eau.

On a pu étudier en détail plusieurs de ces réactions : l'acide acétique et l'acide butyrique, par exemple, se partagent la soude presque par moitié quand ils sont à équivalents égaux. Si l'un des acides est en excès, il prend une quantité de base plus grande.

III. — Dans l'opposition d'un acide monobasique et d'un acide bibasique vis-à-vis d'une même base, le déplacement est tantôt total, tantôt partiel : ce dernier cas est le seul qui nous intéresse pour le but spécial de l'étude actuelle. La réaction est liée alors, d'après M. Berthelot, à l'action décomposante que l'eau exerce, comme nous l'avons vu, sur le sel acide que peut former l'acide bibasique.

Des expériences déjà anciennes de M. Méhay (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1868, tome LXVII, p. 403) ont mis en évidence le partage des deux acides sulfurique et chlorhydrique dans leur action sur la magnésie. Un

mélange de dissolution de sulfate de magnésie et d'acide chlorhydrique est soumis à la dialyse. Dans les eaux d'exosmose, on trouve les deux acides libres et les deux sels libres. Il y a donc eu partage, car la dialyse n'est que le témoin des réactions accomplies : elle ne dénature pas les corps. De plus, lorsqu'au lieu d'opérer avec des équivalents égaux des deux substances, on prend un excès de l'une d'elles, l'*action de masse* modifie le partage, et l'acide en excès prend une proportion de base de plus en plus grande. Voici les résultats obtenus, tout étant exprimé en équivalents :

COMPOSITION DES LIQUIDES MIS EN EXPÉRIENCE.		COMPOSITION DES EAUX D'EXOSMOSE.			
Sulfate de magnésie.	Acide chlorhydrique.	Acides libres.	Acide sulfurique.	Chlore.	Magnésium.
équiv.	équiv.	équiv.	équiv.	équiv.	équiv.
2,00	1,00	0,12	0,06	0,09	0,03
2,00	2,00 (équivalents égaux)	0,24	0,07	0,19	0,02
2,00	3,00	0,38	0,08	0,31	0,02
2,00	4,00	0,51	0,09	0,44	0,02
2,00	5,00	0,66	0,10	0,58	0,02
2,00	6,00	0,80	0,10	0,72	0,02

On pourrait déduire de ces résultats la composition réelle du mélange si l'on connaissait la diffusion propre à chacun des corps en présence dans les conditions de l'expérience.

M. Thomsen a fait une étude détaillée de cette question par les méthodes thermiques (*Annales de Poggendorff*, année 1869, tome CXXXVIII, p. 65, 79, 95, etc.). Il a étudié surtout le partage d'une même base alcaline entre les acides sulfurique et azotique, ou bien sulfurique et chlorhydrique.

Voici, à titre d'exemple, d'après les expériences de M. Thomsen, comment la soude se répartit entre les acides sulfurique et azotique ou entre les acides sulfurique et chlorhydrique : les dissolutions employées contenaient le plus souvent 200 équivalents d'eau pour chaque équivalent des corps réagissant (pour la soude, par exemple, 31 grammes de NaO dans 1800 grammes d'eau).

Lorsqu'on met en présence 1 équivalent d'acide azotique et 1 équivalent de sulfate de soude, les 2/3 de la soude entrent en combinaison avec l'acide azotique, et 1/3 avec l'acide sulfurique. Le même équilibre s'établit lorsqu'on prend pour point de départ le système inverse.

Pour le cas où l'un des corps est en excès, supposons que les proportions des corps dont on part soient :

α équivalents de sulfate de soude ;
équivalents d'acide azotique ;
γ équivalents d'acide sulfurique ;
δ équivalents d'azotate de soude ;

et soit la composition du mélange auquel on aboutit :

$(\alpha - x)$ équivalents de sulfate de soude ;
$(\beta - x)$ équivalents d'acide azotique ;
$(\gamma + x)$ équivalents d'acide sulfurique ;
$(\delta + x)$ équivalents d'azotate de soude.

D'après les expériences de M. Thomsen, on a :

1° Pour $(NaO,SO^3 + \beta\, AzO^5,HO)$:

Valeurs de β.	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	
Valeurs de x.	0,12	0,23	0,42	0,667	0,845	0,903

2° Pour $[(1 + \gamma)\, NaO,SO^3 + 2(AzO^5,HO)]$:

Valeurs de γ.	0	1	2	3
Valeurs de x.	0,845	0,742	0,667	0,607

3° Pour $\left[\frac{1}{2}\, NaO,SO^3 + \frac{1}{2}\, NaO,AzO^5 + \beta\, AzO^5,HO\right]$:

Valeurs de β.	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Valeurs de x.	0,167	0,271	0,371

4° Pour $(NaO,AzO^5 + \gamma\, SO^3,HO)$:

Valeurs de γ.	1	2
Valeurs de x.	0,333	0,458

Remplaçons dans les expériences et dans les notations précédentes l'acide azotique par l'acide chlorhydrique. On trouve :

1° Pour $(NaO,SO^3 + \beta\, HCl)$:

Valeurs de β.	$\frac{1}{2}$	1	2	4
Valeurs de x.	0,423	0,667	0,845	0,921

2° Pour $(NaCl + \gamma\, SO^3,HO)$:

Valeurs de γ.	1	2
Valeurs de x.	0,333	0,458

M. Thomsen constate l'accord de ces résultats avec ceux qu'indique la théorie de MM. Guldberg et Waage, que nous résumerons plus loin. Il fait dépendre le partage de certains coefficients numériques propres à chaque acide et qu'il appelle coefficients d'avidité.

M. Berthelot, en reprenant ces expériences (*Annales de chimie et de physique*, année 1873, t. XXX), a confirmé d'une manière générale les résultats numériques des mesures thermiques effectuées par M. Thomsen. Comme lui, il conclut à l'existence d'un certain partage entre les acides sulfurique et azotique, ou bien sulfurique et chlorhydrique, mis en présence d'une même base alcaline

(potasse, soude, ammoniaque). Mais, d'après M. Berthelot, l'hypothèse du coefficient d'avidité de M. Thomsen est superflue; elle est même démentie par l'expérience. En effet, les mesures thermiques faites en présence de diverses quantités d'eau montrent que la répartition de la potasse, par exemple, entre l'acide sulfurique et l'acide azotique, comme entre les acides sulfurique et chlorhydrique, *varie suivant la quantité d'eau* qui concourt à la réaction. De plus, la constance du coefficient proposé par M. Thomsen (1) serait en contradiction avec les résultats des expériences où les acides sulfurique, oxalique et tartrique sont mis en rapport avec les acétates, tartrates et oxalates : par exemple, l'avidité de l'acide azotique étant 1,0 et celle de l'acide oxalique 0,26, la base devrait se répartir entre les deux acides suivant le rapport $\frac{0,26}{1,00}$, tandis que l'expérience indique un déplacement sensiblement total.

En réalité, les effets observés au sein des dissolutions s'expliquent et se calculent en admettant que les réactions initiales sont les mêmes en principe qu'en l'absence du dissolvant, à la condition de tenir compte en outre de la décomposition progressive que les bisulfates alcalins ou divers autres sels acides éprouvent en présence de l'eau. Cela étant admis, la réaction d'un azotate alcalin sur l'acide sulfurique produit par l'eau aux dépens du bisulfate régénère à son tour une certaine portion du sulfate neutre, lequel limite la décomposition du bisulfate lui-même : cette décomposition est ainsi empêchée de reproduire indéfiniment l'acide sulfurique, à mesure que cet acide disparaît sous l'influence du sel antagoniste. Le bisulfate n'intervient que suivant la proportion précise de ce corps qui peut subsister en présence du dissolvant : proportion connue à l'avance, d'après les observations faites sur le bisulfate isolé, et changeant avec la proportion du dissolvant ainsi qu'avec celle de l'acide sulfurique en excès. L'équilibre définitif s'établit donc entre six corps : eau, acide sulfurique, acide azotique, azotate, sulfate neutre et bisulfate alcalin. Il change ainsi d'une manière continue avec la proportion relative des deux acides et avec la proportion d'eau. De là résultent une infinité d'équilibres, conséquences d'une même loi générale : ils peuvent être prévus et calculés d'après la théorie précédente. L'accord continuel entre le calcul et l'expérience en constitue la démonstration.

IV. — L'action de deux acides bibasiques vis-à-vis d'une même base peut s'interpréter par les mêmes principes; seulement, comme il peut exister alors deux sels neutres et deux sels acides, les conditions de l'équilibre deviennent plus complexes.

Si l'un des sels neutres, envisagé comme formé en l'absence de l'eau, dégage plus de chaleur qu'aucun autre, il se forme exclusivement même en présence du dissolvant. Tel est sensiblement le cas de l'acide sulfurique opposé à l'acide tartrique.

Mais il arrive souvent que le maximum thermique répond à la formation des

(1) La théorie adoptée par M. Thomsen pourrait sans doute être rectifiée en y tenant compte du fait de la décomposition progressive des sels acides par l'eau, mise en évidence par M. Berthelot.

sels acides. L'équilibre obtenu d'après le calcul fait pour les corps anhydres, en admettant cette circonstance, se vérifie en effet pour les acides oxalique et tartrique dissous. Dans le cas des acides sulfurique et oxalique, la théorie indique que l'équilibre doit varier avec les proportions relatives des acides comme avec la proportion de l'eau, laquelle exerce une certaine décomposition sur le bisulfate et sur le bioxalate. L'expérience confirme pleinement toutes ces prévisions.

54. Partage d'un acide entre deux bases dans une dissolution. — (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1875, tome VI.) Ce problème est analogue au précédent, mais il a été l'objet d'expériences moins nombreuses. Nous ne nous y arrêterons pas (1).

55. Action réciproque de deux sels solubles dans les dissolutions. — En mêlant deux sels à l'état de dissolution, il arrive souvent que rien d'apparent ne se produit. Dans cette situation, y a-t-il échange, total ou partiel, des bases et des acides (2)? Des méthodes très diverses ont été données pour résoudre cette question. En les résumant ici, nous insisterons particulièrement sur celles qui ont permis d'étudier numériquement le phénomène.

I. — Gay-Lussac, le premier, a fait sur ce sujet une expérience devenue classique. Mêlons deux dissolutions d'acétate de soude et de sulfate de fer. Aucun précipité ne se produit. Cependant on peut affirmer qu'il y a double décomposition, au moins partielle. D'abord, ni l'acétate de soude, ni le sulfate de fer pris séparément, ne précipiteraient par l'hydrogène sulfuré; leur mélange, au contraire, précipite ce réactif, ainsi que le fait directement l'acétate de fer. Une autre preuve de la décomposition résulte de la teinte brune que prend la liqueur; en effet, l'acétate de soude et le sulfate de fer, pris séparément, sont incolores; l'acétate de fer, au contraire, a une teinte brune (3).

II. — Malaguti a cherché à résoudre ce problème d'une manière générale par la méthode des dissolvants (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXVII, année 1853). Prenons, par exemple, de l'azotate de potasse et de l'acétate de strontiane à équivalents égaux; mélangeons les dissolutions aqueuses de ces deux sels, puis au bout de plusieurs heures traitons-les par un grand excès d'alcool mêlé d'éther. Cet alcool éthéré dissout les acétates et

(1) On peut citer à ce sujet les expériences de M. Debus relatives à l'action de l'acide carbonique sur les hydrates de chaux et de baryte pris ensemble dans une même dissolution (*Annales de chimie et de physique*, année 1857); d'après ces expériences, les variations de l'équilibre se feraient par sauts brusques, ce qui paraît peu vraisemblable. — M. Jellet a déterminé, d'après la déviation du plan de polarisation, le partage d'un acide entre plusieurs alcaloïdes naturels (*Transactions of the royal irish Academy*, tome XXV, p. 371). Les résultats s'accordent avec la théorie de MM. Guldberg et Waage qui sera exposée plus loin.

(2) Voir sur ce sujet la *Philosophie chimique* de M. Dumas, 10e leçon.

(3) Voir encore les expériences de M. Marguerite, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* t. XXXVIII, et celles de M. Reynoso, ainsi que celles de M. Tissier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2e semestre 1855.

non les azotates. On peut par là déterminer la composition du mélange. Elle se trouve être de :

$\frac{1}{3}$ d'équivalent d'acétate de potasse ;
$\frac{2}{3}$ d'équivalent d'azotate de potasse ;
$\frac{1}{3}$ d'équivalent d'azotate de strontiane ;
$\frac{2}{3}$ d'équivalent d'acétate de strontiane.

Il se produit donc un échange partiel, un équilibre qui est le même, quel que soit celui des deux systèmes inverses qui serve de point de départ : la base la plus forte prend en plus forte quantité l'acide le plus fort. Malaguti a fait de nombreuses applications de cette méthode; les valeurs numériques des coefficients de décomposition varient avec les sels employés : ils ne sont pas toujours en rapports simples comme ceux qui viennent d'être cités.

III. — M. Gladstone a fait porter ses recherches sur les sels colorés. Il a étudié principalement l'action du sulfocyanure de potassium sur les sels de sesquioxyde de fer, (azotate, chlorure, sulfate, acétate). On sait qu'on obtient ainsi une coloration rouge très foncé; ses variations d'intensité peuvent servir à mesurer la double décomposition (*Philosophical Transactions,* année 1855, 2e semestre).

En prenant des sels fournis par des acides différents et les faisant réagir en proportions atomiques sur le sulfocyanure de potassium, on a constaté d'abord que la décomposition était différente. Ainsi pour ramener les différents mélanges à une même teinte, il a fallu augmenter la dilution pour :

$3(KS,C^2AzS) + Fe^2O^3,3AzO^5$	jusqu'à	100 parties,
$3(KS,C^2AzS) + Fe^2Cl^3$	—	89
$3(KS,C^2AzS) + Fe^2O^3,3SO^3$	—	65
$3(KS,C^2AzS) + Fe^2O^3,3C^4H^3O^3$	—	20

Les nombres 100, 89, 65, 20 peuvent être considérés comme représentant la quantité de sulfocyanure de fer réellement existant dans ces mélanges.

En prenant l'un des deux réactifs en excès, on a pu constater que l'*action de masse* modifie considérablement et d'une manière *progressive* les conditions de l'équilibre. Voici les quantités de sulfocyanure de fer, estimées d'après la coloration qui se produit en augmentant soit la masse du sulfocyanure, soit celle de l'azotate de fer :

Azotate de fer.	Sulfocyanure de potassium.	Quantité de sel rouge.
—	—	—
1 équivalent.	3	88
—	6	127
—	9,6	156

Azotate de fer.	Sulfocyanure de potassium.	Quantité de sel rouge.
—	—	—
1 équivalent.	12,6	176
—	16,2	195
—	19,2	213
—	28,2	266
—	46,2	318
—	63	356
—	99	419
—	189	508
—	287	560
—	375	587
1 équivalent.	3	88
2 —	—	111
3 —	—	122
4 —	—	131
5 —	—	138
6 —	—	144
10 —	—	161
14 —	—	174

Il y a donc continuité par rapport aux variations des deux réactifs.

IV. — La détermination des propriétés magnétiques a permis à M. Wiedemann de faire une étude du même genre pour le cas spécial de la réaction d'un sel de fer sur un sel contenant un autre oxyde et un autre acide (*Annales de Poggendorff*, année 1878, tome V, p. 45).

V. — L'étude de la diffusion fournit une autre méthode, mais jusqu'ici assez incertaine, pour la distribution des bases et des acides dans le mélange de deux sels. On ne peut guère citer dans ce sens que les expériences de M. Marignac (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1er semestre 1874, et *Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome II).

VI.— M. Berthelot fait une étude très approfondie du même problème par les expériences thermiques, en mesurant les quantités de chaleur que dégage le mélange de deux dissolutions salines (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 702). Il y a tantôt partage, tantôt réaction complète; d'une manière générale on peut dire que lorsqu'on a en présence deux bases et deux acides d'énergies différentes, l'acide fort prend la base forte presque complètement.

Le problème est d'ailleurs très compliqué. En effet, lorsqu'on mélange deux dissolutions, les hydrates multiples de chacun des deux sels entrent en conflit avec les hydrates multiples des autres sels, de manière à donner naissance à quatre sels distincts, aux hydrates de chacun d'eux et à divers sels doubles.

Il semble résulter des expériences qu'il y a action chimique réelle, soit qu'on mélange deux sels stables à acide et à base différents, soit qu'on mélange les deux sels réciproques, c'est-à-dire qu'il coexisterait toujours dans la liqueur quatre sels. On peut se représenter dans ce sens, par exemple du chlorure de potassium et de l'azotate de soude, ou e mélange inverse. Mais ces cas, si im-

portants qu'ils soient, sont malheureusement ceux qui peuvent le moins s'élucider par la méthode thermique, parce qu'ils se trouvent ne correspondre qu'à des quantités de chaleur dégagée ou absorbée extrêmement faibles.

La méthode devient au contraire très sensible toutes les fois que les liqueurs peuvent engendrer des sels qui soient à l'état de décomposition partielle et inégale les uns par rapport aux autres. En voici quelques exemples.

Le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse mêlés à l'état de dissolution se décomposent presque complètement. Tout s'explique en admettant que le sulfate d'ammoniaque éprouve en présence de l'eau une trace de décomposition en acide et alcali libre : dès lors, l'addition de carbonate de potasse trouble l'équilibre qui existait entre l'acide libre et l'ammoniaque d'une part, l'eau et le sulfate neutre d'ammoniaque d'autre part. L'acide sulfurique disparaît parce qu'il ne peut subsister en présence du carbonate de potasse sans former une dose équivalente de sulfate de potasse. L'équilibre primitif est ainsi troublé : une nouvelle proportion de sulfate d'ammoniaque se décompose avec formation d'une nouvelle trace d'acide libre, et la même action se reproduit jusqu'à ce que tout le sulfate d'ammoniaque soit changé en sulfate de potasse.

Le sulfate de fer et l'acétate de soude, d'après les expériences thermiques, se changent à peu près complètement en sulfate de soude et en acétate de fer. Cette décomposition vient de ce que le sel métallique dissous ne doit pas être regardé comme un simple mélange de l'eau avec le sel solide. En réalité, il se produit un certain équilibre entre ces deux corps et il en résulte un système complexe, renfermant à la fois le sel neutre et l'eau d'une part, une certaine proportion d'acide libre et un sel basique (ou même un oxyde libre) d'autre part. Dès lors, l'acide libre que contient la dissolution du sel métallique agira sur tout autre sel que l'on ajoute. Comme c'est un acide fort et qu'on lui oppose l'acide faible de l'acétate de soude, l'acide fort s'unira à la base alcaline de préférence à l'acide faible, ainsi que le montrerait une expérience directe. Par suite, l'équilibre primitif entre le sel métallique et l'eau se trouve troublé, une nouvelle proportion du sulfate de fer est décomposée en acide libre et sel basique. L'acide sulfurique ainsi mis en liberté réagit encore sur une nouvelle quantité d'acétate de soude, et ainsi de suite jusqu'à transformation complète ou à peu près.

56. Doubles décompositions par voie sèche, dans les systèmes homogènes. — On doit à M. Gustavon des déterminations précises sur la réaction que les chlorures et bromures de carbone exercent sur différents bromures et chlorures liquides (*Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome II, p. 200). En chauffant pendant environ soixante jours, en vase clos, de pareils mélanges pris, à équivalents égaux, il y a échange des éléments, mais la transformation reste incomplète quelle que soit la durée de l'expérience, et en partant de deux systèmes inverses, on arrive à la même limite.

A la température de 150 degrés, la valeur moyenne de l'échange, c'est-à-dire la proportion transformée, est exprimée par les nombres suivants :

Chlorure de bore et bromure de carbone	0,10
Chlorure de silicium et bromure de carbone	0,12
Chlorure de titane et bromure de carbone	0,44
Chlorure d'arsenic et bromure de carbone	0,72
Bichlorure d'étain et bromure de carbone	0,78
Bromure de bore et chlorure de carbone	0,90
Bromure de silicium et chlorure de carbone	0,88
Bromure de titane et chlorure de carbone	0,56
Bromure d'arsenic et chlorure de carbone	0,29
Bibromure d'étain et chlorure de carbone	0,22

Quand on porte la température de 150 à 200 degrés, la réaction se fait plus rapidement, mais la limite reste à peu près la même, comme dans les phénomènes d'éthérification.

57. Statique chimique des hydrocarbures pyrogénés. — (M. Berthelot, *Bulletin de la Société chimique,* année 1867, tome VII, p. 274; *Annales de chimie et de physique*, 4e série, tomes IX et XII; *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 110). Des réactions limitées s'observent dans la formation synthétique de différents carbures d'hydrogène, effectuée sous l'influence de la chaleur par la combinaison réciproque de carbures plus simples. Rappelons les principaux phénomènes de ce genre.

Le styrolène peut être obtenu par l'action de l'éthylène sur la vapeur de benzine au rouge vif; il y a en même temps dégagement d'hydrogène :

$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2.$$

La naphtaline se forme dans des conditions analogues par le styrolène et l'éthylène; elle résulte également, comme produit accessoire, de l'action de l'éthylène et de la benzine :

$$C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2H^2.$$

La naphtaline peut être obtenue encore par le styrolène et l'acétylène :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2.$$

L'anthracène se forme avec le styrolène et la benzine :

$$C^{16}H^8 + C^{12}H^6 = C^{28}H^{10} + 2H^2.$$

Comme phénomène plus simple, et comparable à la dissociation, on peut citer la synthèse, aujourd'hui classique, de la benzine au moyen de l'acétylène (M. Berthelot, 1863) : on peut citer également la synthèse de l'éthylène au moyen de l'acétylène et de l'hydrogène :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6$$
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Ces réactions et plusieurs autres analogues offrent le caractère remarquable d'être limitées comme les réactions éthérées et les phénomènes de dissociation. Jamais les transformations des carbures mis en présence ne se font d'une manière complète, et ce résultat s'explique par la possibilité de régénérer ces mêmes carbures au moyen des produits *directs* ou *médiats* de leur décomposition.

I. — Dans certains cas, les deux réactions inverses sont également possibles, à la même température, sous la seule condition de modifier les proportions relatives des corps réagissants, c'est-à-dire de faire intervenir l'*action de masse*.

Ainsi la réaction de l'éthylène libre sur la benzine forme de l'hydrogène et du styrolène, tandis que l'hydrogène et le styrolène reproduisent de l'éthylène et de la benzine :

$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2$$
$$C^{16}H^8 + H^2 = C^{12}H^6 + C^4H^4.$$

De même l'anthracène et l'hydrogène fournissent de la benzine et de l'acétylène, dont la réaction inverse reproduit l'anthracène :

$$C^{28}H^{10} + 2\,H^2 = 2\,C^{12}H^6 + C^4H^2$$
$$2\,C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{28}H^{10} + 2\,H^2.$$

Un pareil équilibre, au lieu d'avoir lieu entre quatre corps distincts, peut s'établir entre trois corps seulement, et alors il rentre dans la dissociation d'un composé binaire. C'est ainsi que le styrolène peut, sous l'influence de la chaleur, se décomposer partiellement en benzine et en acétylène, qui eux-mêmes peuvent par leur réaction mutuelle reproduire le styrolène :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^6 + C^4H^2$$
$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8.$$

L'hydrure d'éthylène, vers 600 ou 700 degrés, se décompose peu à peu en donnant de l'hydrogène et de l'éthylène, qui eux-mêmes à la même température donnent une certaine quantité d'hydrure d'éthylène (M. Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, année 1866, tome V, p. 405).

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2$$
$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

De même l'éthylène chauffé au rouge se décompose partiellement en acétylène et hydrogène, qui d'autre part sont susceptibles de se recombiner partiellement à la même température :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2$$
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

La benzine elle-même résulte de la condensation polymérique de l'acétylène au rouge vif, mais aussi la vapeur de benzine se décompose partiellement à cette température en régénérant de l'acétylène.

II. — L'équilibre des réactions pyrogénées est souvent plus compliqué. Au lieu de s'établir entre les substances primitives et les corps qu'elles engendrent directement, il peut exiger le concours des produits de la décomposition de ces derniers corps. Les réactions peuvent alors, sans être susceptibles de réciprocité directe, être limitées par des conditions statiques bien définies.

Ainsi, la benzine engendre du phényle et de l'hydrogène sous l'influence de la chaleur :

$$2C^{12}H^{6} = C^{24}H^{10} + H^{2}.$$

Cependant le phényle et l'hydrogène, mis en présence, ne donnent pas lieu à une réaction inverse. Mais le phényle d'un côté se décompose en benzine et chrysène, et d'autre part le chrysène, traité par l'hydrogène, reproduit le phényle et la benzine :

$$3C^{24}H^{10} = 3C^{12}H^{6} + C^{36}H^{12}$$
$$C^{36}H^{12} + 2H^{2} = C^{24}H^{10} + C^{12}H^{6}.$$

Or, c'est l'ensemble de ces deux dernières réactions qui limite la transformation de la benzine en phényle et hydrogène. L'équilibre existe ici entre quatre corps, savoir : la benzine, le phényle, le chrysène et l'hydrogène ; mais ils sont liés par un système de trois réactions distinctes.

M. Berthelot cite d'autres exemples du même genre. Nous ne nous y arrêterons pas afin de ne pas nous détourner du but spécial de ce travail.

III. — En résumé, dans toutes ces transformations de carbures pyrogénés, il existe un *cycle fermé de réactions observables*, qui établissent entre les phénomènes une réciprocité directe ou médiate, et, par conséquent, une limitation réciproque.

Il faut remarquer encore que toutes ces réactions sont caractérisées par cette circonstance que chacun des hydrocarbures réagissants, s'il était chauffé seul à la température de l'expérience, éprouverait un commencement de décomposition. Ce fait se rattache à la diversité des températures nécessaires pour les transformations, Ainsi, les réactions de l'éthylène sur la benzine, sur le styrolène, sur le phényle, ont lieu au rouge vif : l'action de la benzine sur la naphtaline ne se produit qu'au rouge blanc, précisément par suite de la plus grande stabilité de la naphtaline.

Enfin, ces diverses transformations ne se font pas d'une manière instantanée et elles s'opèrent dans un vaste intervalle de température, mais la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

§ 2. — SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

38. Action réciproque des sels solubles et des sels insolubles. — (Dulong, *Annales de chimie et de physique*, 1re série, tome LXXXII, année 1812. — Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, année 1855. — Malaguti, *Annales de chimie et de physique*, année 1857, 3e série, tome LI. — MM. Guldberg et Waage, *Programme de l'Université de Christiania* pour le 1er semestre de l'année 1867, p. 13, et *Journal für praktische Chemie*, année 1879, tome XIX.) I. — Dulong, par des expériences depuis longtemps classiques, a établi l'action que les dissolutions de carbonates alcalins exercent sur les sels insolubles (1). On sait que lorsque le carbonate soluble n'est pas en grand excès, la décomposition n'est que partielle : Dulong avait parfaitement saisi la cause qui limite l'échange, en disant que la décomposition s'arrête lorsque la quantité du nouveau sel soluble formé fait équilibre à la force avec laquelle la précipitation de l'acide du sel primitif tend à s'effectuer. Aussi, il a montré le premier que l'on paralyse l'action d'un sel soluble lorsqu'on fait intervenir une certaine quantité du même sel soluble qui se formerait s'il agissait sur un sel insoluble donné. Le carbonate de potasse, par exemple, attaque le sulfate de baryte, mais il n'en est plus de même s'il est mêlé préalablement à une certaine quantité de sulfate de potasse.

II. — Malaguti a généralisé ces observations par une étude plus détaillée du même genre de phénomènes.

A. En faisant bouillir pendant des temps variables un mélange de sulfate de baryte et de dissolution de carbonate de soude pris à équivalents égaux, il a obtenu des résultats exprimés par le tracé graphique ci-dessous.

On voit que dans les premiers moments d'ébullition, la décomposition marche rapidement, mais bientôt elle se ralentit, puis descend pour remonter encore, et ensuite redescend de nouveau. Elle marche rapidement tout d'abord, car la décomposition inverse qui doit avoir lieu entre le carbonate de baryte et le sulfate de soude est trop faible dans les premiers moments pour lui présenter un obstacle sérieux, mais enfin cet obstacle se fait sentir, et alors les actions contraires luttent jusqu'à ce qu'elles deviennent égales : il y a un point d'arrêt. Mais bientôt la force contraire l'emporte et il se forme plus de sulfate de baryte qu'il ne s'en décompose.

Parmi les causes qui ralentissent la décomposition, il faut compter l'obstacle

(1) M. Berthelot explique cet ordre de réactions par l'état de décomposition partielle des carbonates alcalins dissous. « En raison de cet état de décomposition, les doses de potasse et d'acide carbonique libres dans la solution du carbonate de potasse, quelle qu'en soit la grandeur ou la petitesse relative, suffisent pour attaquer lentement le sulfate de baryte en formant du sulfate de potasse et du carbonate de potasse. »

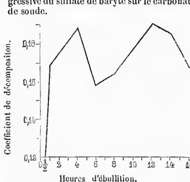
L'état solide du sulfate de baryte limite le contact et il en résulte que la réaction se ralentit à mesure que le carbonate de potasse devient plus dilué.

La réaction est accélérée par une élévation de température qui détermine une décomposition plus avancée du carbonate de potasse et peut être aussi une solubilité appréciable du sulfate de baryte. (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 749.)

mécanique apporté par le carbonate de baryte qui, à mesure qu'il se forme, vient recouvrir le sulfate de baryte et le dérobe à l'action du carbonate de soude (on démontre cette influence en décantant et ajoutant un peu d'acide azotique faible qui dissout le carbonate de baryte) : au contraire, le carbonate de baryte ainsi déposé reste exposé libre à l'action du sulfate de potasse ; de là le rebroussement de la courbe. Mais à mesure que le carbonate de baryte se décompose, l'abri qui masque le sulfate de baryte s'affaiblit à tel point que la décomposition du sulfate de baryte prend le dessus et le conserve pendant un certain temps, après quoi les mêmes irrégularités recommencent.

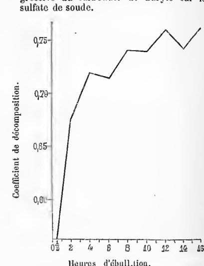
B. La décomposition inverse du carbonate de baryte par le sulfate de soude présente des anomalies analogues, mais qui d'après les explications qui précèdent, sont naturellement moins marquées (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome LI, année 1857, p. 342 et 344).

Fig. 39. — Courbe représentant l'action progressive du sulfate de baryte sur le carbonate de soude.



Échelles : 2mm,5 pour une heure ; 5 millimètres pour une variation de 0,01 dans le coefficient de décomposition.

Fig. 40. — Courbe représentant l'action progressive du carbonate de baryte sur le sulfate de soude.



Échelles : 2mm,5 pour une heure ; 2mm,8 pour une variation de 0,01 dans le coefficient de décomposition.

Ces irrégularités du phénomène ne sont pas sans analogie avec la limite plus ou moins variable constatée dans certains équilibres qui tendent à se produire sous l'influence de l'électricité, et en général toutes les fois qu'un système de corps n'est pas bien homogène. Suivant Malaguti, c'est pour des raisons de ce genre que les coefficients de décomposition fournis par deux couples salins renfermant les mêmes principes, mais inversement distribués, ne sont pas toujours tout à fait complémentaires entre eux.

C. En résumé, dit Malaguti, « ce qui met des bornes à la décomposition, c'est » l'intervention d'actions égales et contraires s'exerçant entre les deux nou- » veaux sels qui proviennent de la décomposition partielle des deux sels primiti-

» vement mis en présence. S'il est démontré que les deux nouveaux sels qui se » sont formés dans le mélange exercent à leur tour une action décomposante » réciproque, il n'y a pas de raison pour ne pas admettre que la suspension » d'action n'est qu'apparente, et que si elle échappe à l'appréciation, c'est qu'il » arrive un moment où la quantité du sel insoluble qui se décompose est égale à » la quantité du même sel insoluble qui se forme.

» En effet, si au lieu de soustraire les deux nouveaux sels qui se forment par » la décomposition partielle de deux sels primitifs, on augmente convenablement » la proportion du sel soluble primitif, le point d'équilibre ou, si l'on veut, la » pondération entre les quatre sels ne peut plus être atteinte : l'égalité entre les » décompositions et les recompositions ne peut plus avoir lieu, et par conséquent » le sel insoluble primitif disparaît complètement. Aussi décompose-t-on 1 équi- » valent de sulfate de baryte en le faisant bouillir avec 6 équivalents de carbonate » de soude. On conçoit que dans ce cas le carbonate de soude en excès, non » seulement agit sur le sulfate de baryte vis-à-vis duquel il se trouve au com- » mencement de l'expérience, mais il agit également sur cette portion qui prend » naissance en vertu de l'action réciproque du sulfate de soude et du carbonate » de baryte qui se forment successivement dans la masse. »

On voit qu'on trouve déjà dans ce travail de Malaguti les premières notions sur l'équilibre mobile et sur la vitesse de la réaction qui ont été développées depuis. C'est pour cette raison que nous avons cru utile d'y insister.

III. — MM. Guldberg et Waage ont repris il y a quelques années ces expériences en étudiant d'une manière méthodique l'influence du temps, des masses, de la température et des corps étrangers. Les résultats généraux ont été les mêmes et plus réguliers (1) que ceux obtenus par Malaguti, ce qui nous paraît tenir aux précautions plus grandes prises dans les expériences.

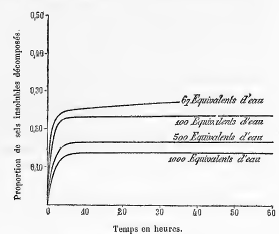
Pour la *vitesse de la réaction*, les courbes ci-dessous font voir comment la décomposition progresse à 100 degrés suivant les quantités d'eau en présence lorsqu'on prend pour point de départ l'un ou l'autre des deux systèmes inverses.

(1) MM. Guldberg et Waage s'expriment à cet égard de la manière suivante :

« Pour reconnaître les erreurs d'observation, nous avons répété le même essai une ou plu- » sieurs fois ; par cette méthode, nous avons trouvé que les essais comprenant le sulfate de baryte » et le carbonate de potasse s'accordent très bien ; mais les essais sur la décomposition du car- » bonate de baryte par le sulfate de potasse sont assez incertains, et les essais répétés n'ont pas » donné le même résultat. Ce phénomène singulier est sans doute dû au sulfate de baryte qui » en se formant est très compact et couvre le carbonate de baryte en empêchant l'action du » sulfate de potasse sur celui-ci.

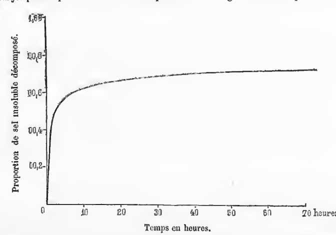
» Cette hypothèse se trouve confirmée par la circonstance suivante. Lorsque nous avons » agité les flacons du carbonate de baryte, les essais s'accordaient assez bien : le sel insoluble » formé a été distribué dans toute la masse et n'a plus troublé l'action du sulfate de potasse sur » le carbonate de baryte. C'est par cette même circonstance que nous expliquons la difficulté de » déterminer la limite dans la réaction entre le carbonate de baryte et le sulfate de potasse. »

Fig. 41. — Courbe représentant la marche de la décomposition de 1 équivalent de sulfate de baryte par 1 équivalent de carbonate de potasse et n équivalents d'eau à 100 degrés.



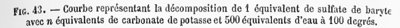
Échelles : 1 millimètre pour une heure ; 10 millimètres pour 0,1 de sel insoluble décomposé.

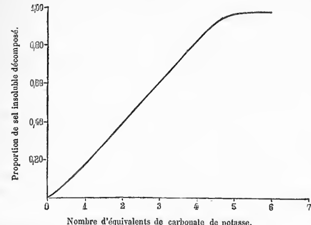
Fig. 42. — Courbe représentant la marche de la décomposition de 1 équivalent de carbonate de baryte par 1 équivalent de sulfate de potasse à 100 degrés avec 100 équivalents d'eau.



Échelles : 1 millimètre pour 1 heure; 5 millimètres pour 0,1 de sel insoluble décomposé.

Quant à *l'influence des masses*, l'expérience montre qu'en augmentant le carbonate de potasse on accélère la décomposition du sulfate de baryte et qu'on finit par la rendre complète. En augmentant le sulfate de baryte, on accroît également la proportion de carbonate de potasse décomposé, mais l'accroissement absolu de la limite est alors beaucoup moindre (probablement parce que le corps solide n'agit que par sa surface).


Fig. 43. — Courbe représentant la décomposition de 1 équivalent de sulfate de baryte avec *n* équivalents de carbonate de potasse et 500 équivalents d'eau à 100 degrés.



Échelles : 10 millimètres pour chaque équivalent de carbonate de potasse ajouté à 1 équivalent de sulfate de baryte ; 5 millimètres pour 0,1 de sel insoluble décomposé.

La *température* influe sur la limite et sur la vitesse. L'augmentation de température accroît la vitesse de la réaction ; pour arriver à l'équilibre, il faut compter par jours vers 15 degrés, par heures seulement vers 100 degrés. L'élévation de température accroît aussi la fraction de décomposition ; on a en effet, en faisant réagir le sulfate de baryte et le carbonate de potasse à équivalents égaux, en présence d'une même quantité d'eau :

Température.	Limite de la décomposition.
—	—
degrés.	
100	17,5
18	3,5
4	1,9

Enfin *l'influence des corps étrangers* est différente suivant la nature de ces corps. Ainsi, dans la réaction du sulfate de baryte sur le carbonate de potasse, la formation du carbonate de baryte est augmentée par la présence du chlorure de potassium : elle est diminuée lorsque la réaction s'accomplit en présence d'une grande quantité d'eau.

59. Doubles décompositions par voie sèche dans les systèmes non homogènes. — I. — On sait, par les expériences classiques de Dulong, que la décomposition du sulfate de baryte et d'un grand nombre de sels métalliques par les carbonates alcalins a lieu par voie sèche aussi bien que par voie humide. Cette réaction est limitée : chauffons, par exemple, au rouge clair un mélange de carbonate de soude et de sulfate de baryte pris à équivalents

égaux; en reprenant par l'eau, on trouve qu'il n'y a qu'un peu plus d'un tiers du mélange qui est décomposé. Le partage varie avec la nature des corps en réaction.

L'*action de masse* de l'un des sels change la limite dans des proportions considérables : ainsi, avec 3 équivalents de carbonate de soude, la décomposition du sulfate de baryte devient sensiblement complète.

Tous ces systèmes sont hétérogènes, car tant qu'on n'atteint pas la température du feu de forge, le sulfate de baryte reste infusible, tandis que les sels de soude fondent dès le rouge vif.

II. — M. Mallard a fait récemment des déterminations précises sur l'action que la silice exerce par voie sèche sur le carbonate de soude (*Annales de chimie et de physique*, année 1879, tome XXVIII, p. 86). Cette réaction est plus ou moins rapide suivant l'état physique et l'origine de la silice, mais elle est toujours limitée. Ce caractère incomplet de la transformation est bien dû à l'influence antagoniste de l'acide carbonique, car le partage est modifié suivant qu'on opère dans un creuset plus ou moins rempli d'acide carbonique.

La limite de la réaction varie d'une manière continue avec la température.

On peut, à une même température, suivre la vitesse de la réaction. La loi suivant laquelle varie avec le temps la quantité d'acide carbonique dégagé est la même que celle à laquelle M. Berthelot est arrivé pour les phénomènes d'éthérification. Soient t le temps, y la perte en acide carbonique, a la perte limite qui ne saurait être dépassée; on a, en désignant par b une constante :

$$y = \frac{at}{b+t},$$

ce qui correspond à l'équation d'une hyperbole.

Lorsque l'acide carbonique est expulsé du champ de la réaction, la limite semble déterminée par un équilibre qui se produit entre un protosilicate et un bisilicate. Cette considération explique l'influence complexe des proportions relatives des réactifs mis en présence. Elle rappelle les expériences de M. Berthelot sur la constitution des sels acides en dissolution.

60. Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer (M. H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1870, tome LXX, p. 1109 et 1201, et tome LXXI, p. 30; M. Debray, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, tome LXXXVIII, p. 1341.) M. Henri Sainte-Claire Deville a soumis à des mesures très précises, analogues à celles des expériences de dissociation, l'action bien connue de la vapeur d'eau sur le fer et l'action inverse de l'hydrogène sur l'oxyde magnétique (1). Ces phénomènes dépendent avant tout de la tension des gaz qui exis-

(1) M. Berthelot fait remarquer que les quantités de chaleur dégagées par l'oxydation du fer et de l'hydrogène sont à peu près les mêmes. « Alors, comme il arrive fréquemment dans les » cas où les valeurs thermiques sont très voisines, il se produit des équilibres : indice assuré de » phénomènes de dissociation entre les divers degrés d'oxydation du fer, et peut-être aussi de » leurs hydrates. De là résulte que les deux réactions inverses sont possibles. » (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 523.)

tent ou se développent, sans que la masse plus ou moins considérable du corps solide les modifie en quoi que ce soit. Ainsi, dans un espace limité, soumettons un poids quelconque de fer à l'action de la vapeur d'eau, en maintenant la tension de cette vapeur constante et en empêchant sa condensation : le fer est oxydé jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène produit ait atteint une valeur invariable, quand la température elle-même ne varie pas.

L'eau qui devait être portée en vapeur sur le fer était placée dans une petite cornue maintenue à une température fixe, de manière que la tension développée fût rigoureusement constante. La vapeur ainsi dégagée communiquait avec un tube en porcelaine contenant du fer et chauffé à une température qui, dans chaque expérience, restait absolument constante.

I. Le phénomène de la décomposition de l'eau par le fer est d'autant plus rapide que la température du métal est plus élevée. Ainsi, à 200 degrés, la limite n'est atteinte qu'au bout de plusieurs jours : on y arrive à 360 degrés en quelques heures, et à 1600 degrés en quelques minutes.

Au point de vue de la limite, les principaux résultats obtenus sont les suivants.

II. — La tension de l'hydrogène correspondant à une tension invariable de la vapeur d'eau décroît d'une manière continue quand la température augmente progressivement.

Ainsi, lorsque la tension de la vapeur d'eau reste constante et égale à $4^{mm},6$, on a :

Température du fer.	Tension de l'hydrogène sec.
—	—
degrés.	
200	95,9
265	64,2
360	40,4
440	25,8
860	12,8
1040	9,2
1600?	5,1

III. — L'accroissement de la tension de l'hydrogène formé au contact du fer et de la vapeur d'eau est un phénomène continu quand on fait varier d'une manière progressive la tension de la vapeur d'eau sans faire varier la température du fer.

TEMPÉRATURE DU FER.	FAIBLES TENSIONS DE VAPEUR D'EAU.		RAPPORT	FORTES TENSIONS DE VAPEUR D'EAU.		RAPPORT	RAPPORT	RAPPORT
	TENSION de la vapeur d'eau. e	TENSION de l'hydrogène sec. h	$\frac{h}{e}$	TENSION de la vapeur d'eau. e_1	TENSION de l'hydrogène sec. h_1	$\frac{h_1}{e_1}$	$\frac{e_1}{e} \times h$	$\frac{h_1 - h}{e_1 - e}$
degrés.	mill.	mill.		mill.				
200	4,6	95,9	20,8	9,7	195,3	20,1	214,8	29,8
360	4,6	40,4	8,8	9,5	76,3	8,0	83,4	7,3
440	4,6	25,8	5,6	10,1	57,9	5,8	56,6	5,8
860	4,6	12,8	2,8	13,0	23,9	1,8	36,8	1,3
1040	4,6	9,2	2,0	12,7	19,1	1,3	25,4	1,2
1600?	4,6	5,1	1,1	16,3	11,7	0,7	35,1	0,6

Il n'y a donc pas exactement proportionnalité entre les tensions de l'hydrogène et les tensions correspondantes de la vapeur d'eau, quand la température du fer reste constante : cependant la comparaison des rapports $\frac{h}{e}$ et $\frac{h_1}{e_1}$ montre qu'en général cette relation ne s'éloigne pas par trop de la réalité.

IV. — Les mêmes lois s'observent dans le phénomène inverse de la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène.

61. Décomposition des dissolutions salines par l'eau : systèmes non homogènes. — (M. Ditte, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1874, tome LXXIX, p. 915, 956, 1254). — Des lois analogues à celles de la dissociation des systèmes non homogènes ont été observées par M. Ditte dans la décomposition des sels par l'eau lorsque cette réaction donne lieu à la précipitation d'un nouveau sel (généralement basique) insoluble ou peu soluble, ce qui rend le système non homogène.

Prenons pour exemple la décomposition du sulfate neutre de mercure par l'eau : elle donne de l'acide sulfurique libre et un sel basique $3HgO,SO^3$ qui se dépose en partie, l'autre portion restant en dissolution :

$$3(HgO,SO^3) + 2HO = 3HgO,SO^3 + 2(SO^3,HO).$$

A la température de 12 degrés, cette décomposition a lieu toutes les fois que le poids d'acide sulfurique libre (SO^3HO) contenu dans un litre du liquide est plus petit que 67 grammes : au contraire, le sulfate neutre se dissout complètement s'il est mis en présence d'un liquide contenant plus de 67 grammes de (SO^3, HO) par litre. Ce poids d'acide dissous marque donc la limite d'équilibre qui sépare les deux réactions inverses : l'une, changeant le sulfate basique en sulfate neutre soluble par addition d'acide sulfurique ; l'autre, transformant le sulfate neutre en sulfate basique insoluble par perte d'acide sulfurique. Cette limite est indépendante des poids de sulfates basique ou neutre excédents, que ces sels soient dissous dans la liqueur ou qu'ils soient insolubles.

La limite ainsi définie varie avec la température : la quantité minimum d'acide libre qu'une liqueur doit contenir pour ne pas décomposer le sulfate neutre de mercure augmente donc quand la température s'élève. On s'explique alors facilement pourquoi une dissolution limpide de sel neutre dans de l'eau contenant par litre 67 grammes d'acide libre se trouble quand on la chauffe, le sel dissous se dédoublant alors en partie ou en totalité afin de fournir à la liqueur l'acide sulfurique libre qui lui manque pour atteindre le minimum de concentration correspondant à la température considérée.

Les mêmes lois se retrouvent dans tous les cas analogues :

Decomposition de l'azotate de bismuth par l'eau, limitée à froid par 87 grammes d'acide libre AzO^5,HO dans un litre;

Décomposition du chlorure d'antimoine par l'eau, limitée à froid par 159 grammes d'acide chlorhydrique dans un litre ;

Décomposition par l'eau du sulfate double de potasse et de chaux, d'où résulte du sulfate de chaux peu soluble qui se dépose en partie.

62. Décomposition des sulfures par l'eau. — (MM. de Clermont et Guiot, *comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXXV, p. 404; MM. de Clermont et Frommel, *Annales de chimie et de physique*. année 1879, tome XVIII.) — Différents sulfures métalliques sont décomposés par l'eau chaude et dégagent de l'hydrogène sulfuré. Si ce gaz est entraîné au fur et à mesure de sa formation, le dégagement continue jusqu'à ce que la décomposition soit complète. En vase clos, au contraire, le dégagement s'arrête dès que le gaz a atteint une certaine tension :

$$MS + HO = MO + HS.$$

Cette réaction s'observe pour les sulfures d'arsenic, de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, d'antimoine, d'étain, d'arsenic et d'argent. Tous ces corps forment avec l'eau des hydrates dont l'existence paraît corrélative de la décomposition étudiée dans ces expériences. Il est assez curieux de remarquer que le sulfure de cuivre, qui est si facile à oxyder, ne donne pas d'hydrogène sulfuré quand on le fait bouillir avec de l'eau : c'est qu'il ne forme pas d'hydrate.

63. Réaction des carbonates métalliques sur les carbonates neutres alcalins. — (M. Joulin, *Annales de chimie et de physique*, année 1873, tome XXX.) Quoique ces expériences ne se rattachent que d'une manière un peu indirecte à celles qui précèdent, nous croyons utile de les mentionner ici à cause des déterminations auxquelles elles ont donné lieu sur les vitesses des réactions. Lorsqu'on précipite un sel métallique par un carbonate neutre de potasse ou de soude, on obtient un précipité dont la teinte varie suivant les proportions des deux réactifs et suivant la quantité d'eau en présence: c'est un mélange d'oxyde et de carbonate. Les phénomènes observés peuvent se résumer de la manière suivante.

La réaction des carbonates alcalins et des sels métalliques, que les oxydes soient ou non susceptibles de former avec l'eau des hydrates, donne lieu à des

mélanges généralement en proportions non définies d'oxyde et de carbonate, à partir d'une certaine dilution pour les équivalents égaux, à toute dilution pour un excès de carbonate alcalin, et à partir d'une certaine dilution seulement pour un excès de sel métallique. Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'oxyde augmente avec la dilution et la température.

Henri Rose avait déjà constaté autrefois ces phénomènes (*Annales de Poggendorff*, tomes LXXXII, LXXXIII, LXXXIV, LXXXV et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tomes XXXV et XLII), mais il les expliquait par l'action de l'eau sur le carbonate métallique : l'eau agissant comme acide déplacerait, en raison de sa masse, une partie de l'acide du carbonate métallique et laisserait comme résidu une combinaison faible de carbonate et d'hydrate en proportions définies, un hydrocarbonate. M. Joulin a montré par des expériences directes qu'un carbonate métallique, tel que le carbonate de manganèse, n'est pas décomposé par l'eau; au contraire, il est décomposé par le carbonate neutre de soude, et l'acide carbonique dégagé forme du bicarbonate; seulement cette réaction est, suivant les circonstances, plus ou moins lente.

La production partielle d'oxyde métallique est donc due à deux causes distinctes sur lesquelles nous devons nous arrêter.

I. — *L'action des carbonates alcalins très fixes sur les carbonates métalliques insolubles qui sont au contraire peu stables et auxquels ils enlèvent de l'acide carbonique pour satisfaire leur alcalinité.* Prenons pour exemple le cas où l'on mélange du carbonate de soude et du sulfate de manganèse; les deux réactions successives peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\mathrm{NaO,CO^2 + MnO,SO^3 = MnO,CO^2 + NaO,SO^3}$$
$$\mathrm{NaO,CO^2 + MnO,CO^2 = MnO + NaO,2CO^2.}$$

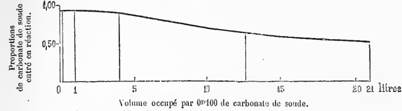
Ces réactions expliquent tout naturellement ce qui se produit lorsque le carbonate de soude est en excès. On doit remarquer que la combinaison de l'acide carbonique peut être plus lente que la décomposition, en sorte qu'une partie des produits de la décomposition échappe à la recombinaison; c'est ainsi que la proportion du bicarbonate est inférieure à celle correspondant à l'oxyde produit quand le dissolvant n'est pas en quantité assez grande pour retenir les produits gazeux de la décomposition.

II. — Cette cause n'est pas la seule à considérer, car en mélangeant des dissolutions de carbonate de soude et de sulfate de manganèse à équivalents égaux, il ne se produit pas d'oxyde lorsque les dissolutions sont assez concentrées, et il en est de même lorsque le sulfate de manganèse est en excès. Il intervient donc une seconde influence, celle de la dilution; elle agit elle-même par la vitesse de la réaction. La seconde cause est donc *le ralentissement très grand de la réaction des corps à faible affinité sous l'influence de la dilution pour des équivalents égaux et dans les premiers temps de la mise en réaction pour un excès de l'un et l'autre sel, ralentissement qui permet à l'action secondaire dont il vient d'être parlé de se produire.*

Étudions en détail les variations de la vitesse de la réaction.

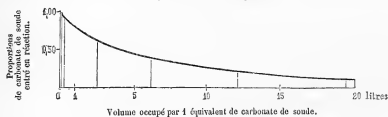
A. Pour établir à ce point de vue l'influence de la dilution, prenons par exemple du sulfate de manganèse et du carbonate de soude à équivalents égaux ; mélangeons les deux dissolutions, agitons vivement pendant une minute, puis filtrons, ce qui demandera 4 à 5 minutes. Dans cette réaction que l'on peut appeler *immédiate*, la double décomposition sera presque complète si les dissolutions sont très concentrées, mais en augmentant la dilution elle deviendra de plus en plus incomplète. C'est ce que montre la courbe suivante où les abscisses sont les volumes d'un poids constant 0gr,100 de carbonate de soude après le mélange et les ordonnées les proportions de carbonate de soude entrées en réaction.

Fig. 44. — Réaction immédiate du sulfate de manganèse et du carbonate de soude pris à équivalents égaux.



Echelles : 4 millimètres pour 1 litre de dissolution de carbonate de soude ; 2 millimètres pour 0,1 de carbonate de soude entré en réaction.

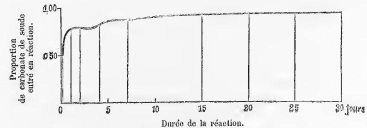
Fig. 45. — Réaction, au bout de 6 heures, de l'azotate d'argent et du carbonate de soude pris à équivalents égaux.



Echelles : 4 millimètres. pour 1 litre de dissolution de carbonate de soude ; 2 millimètres pour 0,1 de carbonate de soude entré en réaction.

Pour une même dilution, on peut étudier les progrès de la réaction avec le temps. La courbe suivante représente les déterminations faites pour une dissolution à $\frac{1}{1000}$, immédiatement et au bout de 1, 2, 4.... 30 jours. Les abscisses représentent les temps ; les ordonnées, les proportions de carbonate de soude entré en réaction ; de même que pour les expériences précédentes, les deux dissolutions sont mêlées à équivalents égaux.

Fig. 46. — Réaction du sulfate de manganèse et du carbonate de soude pris à équivalents égaux.



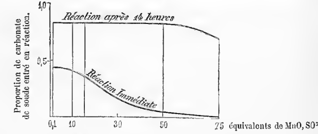
Echelles : $2^{mm},5$ pour un jour; $0^{mm},25$ pour 0,1 de carbonate de soude entré en réaction.

Il est assez curieux d'observer qu'à partir d'une certaine dilution au moins, l'agitation (qu'il est difficile de rendre constante) accélère bien la réaction, mais sans avoir une influence aussi grande qu'on aurait pu croire : le ralentissement de la réaction dépend donc d'autres circonstances que du mélange mécanique produit par l'agitation. Avec des sels à équivalents égaux à la dilution de $\frac{1}{1000}$, les proportions de carbonate de soude entré en réaction ont été :

Vase agité pendant une minute, puis laissé une heure au repos.. 0,48
Vase agité pendant une heure, puis laissé une heure au repos.... 0,64

B. L'excès de l'un des sels qui produisent la double décomposition ralentit extrêmement la réaction. Dans les expériences faites sur ce sujet, 1, 10, 50, 75 équivalents de l'un des sels à la dilution de $\frac{1}{10}$, étaient mélangés avec 1 équivalent de l'autre sel dont la dilution était calculée de manière que, après le mélange, le volume total fût constamment de 242 centimètres cubes, le poids de l'équivalent du carbonate de soude étant $0^{gr.},1$; le sel métallique était versé sur le sel alcalin, et le tout était agité quelques instants. Les résultats sont indiqués par les courbes ci-dessous, où les abscisses représentent les excès de l'un des sels, et les ordonnées les proportions de carbonate de soude combiné.

Fig. 47. — Réaction du carbonate de soude sur un excès de sulfate de manganèse.
$NaO,CO^2 + n\,(MnO,SO^3)$



Nombre d'équivalents de sulfate de manganèse pour 1 équivalent de carbonate de soude.
Échelles mm; 6 pour 1 équivalent de sulfate de manganèse ; 3 millimètres pour 0,1 de carbonate de soude entré en réaction.

« Comment expliquer ce retard de la réaction immédiate pour un excès de » sel métallique? Peut-être faut-il admettre, avec Graham, que la dissolution est

» produite par des mouvements analogues à ceux de la diffusion gazeuse, qu'il » faut un certain temps pour que les particules salines se répandent dans le » liquide, que ce temps est d'autant plus long que les corps ont une moindre affi- » nité et que c'est seulement à partir du moment où ce régime est établi que les » molécules dissemblables pénètrent, en vertu des mouvements qui constituent » la dissolution, dans les sphères d'activité où se fait l'action chimique (1)? »

Quoi qu'il en soit, les expériences rendent très bien compte de la production de l'oxyde à partir d'une certaine dilution pour des équivalents égaux des deux sels, et pour un excès de sel métallique dans les réactions qui s'accomplissent à la température ordinaire : cette production est due à ce que le carbonate métallique rencontre, au moment de sa formation, du carbonate de soude qui n'est pas encore entré en combinaison. C'est grâce à cette lenteur des réactions que l'on explique le phénomène suivant : quand on mélange le carbonate de soude en solution concentrée avec un très grand excès de sel métallique, 2000 ou 3000 équivalents, on obtient immédiatement un précipité ; en filtrant la liqueur, elle passe parfaitement limpide, mais elle se trouble quelques jours après; filtrée de nouveau, elle se trouble encore.

En étudiant l'influence de la température sur les mêmes réactions, M. Joulin a reconnu par des expériences analogues qu'il y a ralentissement notable à zéro et augmentation peu sensible à 100 degrés de ce qu'il a appelé la réaction immédiate.

(1) M. Joulin a donné une théorie mathématique du phénomène fondée sur ces principes. (*Annales de chimie et de physique*, tome XXX, p. 284.)

DEUXIÈME PARTIE

LOIS GÉNÉRALES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET LEUR INTERPRÉTATION

64. Les nombreuses déterminations numériques que nous venons de rassembler, fournissent des notions d'ensemble sur les réactions limitées qui se retrouvent pour tant de corps différents, soit en chimie minérale, soit en chimie organique. Les expériences qui s'y rapportent s'appliquent toutes au cas où le corps composé et les produits de sa décomposition sont *maintenus en présence les uns des autres* : c'est ce qui a lieu en les chauffant ensemble dans un espace clos et limité. Dans ces conditions, les différents phénomènes sont soumis à des lois toutes semblables au point de vue soit de la vitesse de transformation, soit de la grandeur de la limite.

Pour préciser, nous rappellerons d'abord l'ensemble des lois obtenues dans l'étude de la dissociation : elles s'étendront sans difficulté aux autres phénomènes d'équilibre chimique.

CHAPITRE PREMIER

DISSOCIATION

§ 1. — LOIS GÉNÉRALES DE LA DISSOCIATION, DONNÉES PAR L'EXPÉRIENCE.

65. Existence d'une limite. — *Dans la dissociation, une même limite, un même état d'équilibre arrive à se produire, quel que soit au point de départ l'état chimique du système considéré.*

L'existence de cette limite s'observe non seulement dans le cas de la dissociation d'un corps composé en ses deux éléments, mais encore dans le cas d'une transformation allotropique lorsque cette transformation est réversible. Les lois de ces deux genres de phénomènes se trouvent être les mêmes.

Dans tous les cas, une distinction est nécessaire suivant qu'il s'agit de systèmes non homogènes ou de systèmes homogènes.

66. Systèmes non homogènes. — I. — *Dans les systèmes non homogènes, la limite de la réaction est caractérisée par une certaine tension atteinte par les produits gazeux, tension constante pour une température déterminée.*

La limite de la réaction se trouve ainsi être indépendante du volume de l'espace où se répandent les produits gazeux; tout est ici une question de tension, ce qui vient de ce que les réactions déterminant l'équilibre sont uniquement celles qui ont lieu à la surface du corps, solide par exemple, qui fait la séparation des deux parties distinctes du système.

La tension qui limite la réaction augmente en général avec la température.

II. — *La vitesse avec laquelle la réaction tend vers cette limite, augmente elle-même avec la température.*

Ces lois s'appliquent non seulement à la dissociation d'un corps composé en ses deux éléments, mais encore à la transformation d'un corps solide se changeant en un état allotropique gazeux ou inversement, lorsque cette transformation est réversible.

67. Systèmes homogènes. — I. — *Dans les systèmes homogènes, la limite de la réaction est également définie par une certaine tension des produits gazeux si le système est gazeux, ou par une certaine proportion des éléments liquides si le système est liquide*, et cette limite est constante pour une température déterminée.

L'excès de l'un des éléments fait varier d'une manière considérable la grandeur de cette limite (*action de masse*) : ces variations sont continues.

La grandeur de la limite varie en général avec la température.

La limite change également avec la pression s'il s'agit d'un système gazeux, mais ces variations sont quelquefois assez minimes pour les variations de pression accessibles à nos expériences ordinaires.

II. — *La vitesse de la réaction augmente rapidement avec la température.*

La vitesse de la réaction augmente également avec la pression dans les systèmes gazeux.

Cherchons maintenant à concevoir la raison d'être de ces lois.

§ 2. — INTERPRÉTATION DES LOIS GÉNÉRALES DE LA DISSOCIATION.

68. Mode de production de la limite. — *La limite résulte simplement de l'antagonisme de deux actions inverses simultanées qui s'équilibrent l'une l'autre, parce que l'une tend à décomposer et l'autre à reformer la combinaison.*

Pour arriver à cette interprétation générale des phénomènes de dissociation, il suffit de se rendre compte de la manière dont s'exécutent toutes les expériences qui s'y rapportent.

Nous chauffons un corps composé AB dans un espace clos et limité, porté tout entier à la même température. De cette façon, rien ne s'échappe, même quand le système n'est pas homogène comme cela a lieu, par exemple, en chauffant du carbonate de chaux ; grâce à ces conditions particulières, et en quelque sorte *forcées*, le corps composé et les produits de sa décomposition *restent toujours en présence* : les choses se passent comme pour l'eau qu'on fait bouillir dans la chaudière d'une machine à vapeur au lieu de la faire bouillir à l'air libre.

Dès lors, il existe le plus souvent deux actions inverses simultanées qui tendent l'une à décomposer, et l'autre à reformer la combinaison. Ces deux causes antagonistes sont : d'un côté la chaleur (1); de l'autre l'affinité chimique, en désignant sous ce nom l'ensemble des causes qui tendent à réunir en une combinaison des molécules différentes. On peut chercher à se rendre compte de la manière dont agit chacune de ces deux causes.

La chaleur tend à décomposer le corps composé AB, comme elle ferait pour tout autre : la quantité de chaleur que ce corps reçoit à chaque instant et qu'il absorbe est donc en partie *consommée* pour effectuer un travail chimique, une décomposition, une désagrégation des atomes (2) : un certain nombre de ces atomes sont mis en liberté. Mais, d'après le mode d'expérience adopté, c'est-à-dire en opérant en vase clos, ces atomes, ainsi devenus libres, ne s'en vont pas très loin : ils restent en présence les uns des autres, et finissent par se retrouver dans le voisinage l'un de l'autre ; comme l'affinité chimique subsiste encore à la température où l'on opère, ils tendent donc à se recombiner. De là, dans le système, des modifications progressives qui se produisent plus ou moins rapidement, et qui aboutissent nécessairement à un certain équilibre. Cet équilibre a lieu lorsque, dans un temps donné, il y a autant de composé détruit qu'il y en a de reformé. La décomposition n'est pas complète ; la combinaison ne l'est pas non plus ; on tend vers une certaine *limite* qui s'établit ou très vite ou très lentement, suivant les cas, mais qui est la même quel que soit son point de départ, c'est-à-dire que l'on parte du corps composé ou du mélange des deux éléments.

Quelques chimistes se refuseront peut-être à admettre, comme résultant nécessairement des faits, l'existence réelle de cet équilibre mobile, de ce perpétuel échange des atomes passant de l'état libre à l'état combiné. Mais ils doivent tout au moins reconnaître que si l'équilibre, une fois établi, vient à être un tant soit peu dérangé, il se rétablira nécessairement d'après les indications qui précèdent. En d'autres termes, tous nos raisonnements, tous nos calculs peuvent être repris sous la forme que l'on adopte en mécanique pour l'étude des *vitesses virtuelles*.

(1) Dans la période de dissociation, de même que dans la période de décomposition totale, il y a une certaine quantité de chaleur absorbée par le corps composé et *usée* en quelque sorte par sa décomposition, qui correspond à un certain travail moléculaire équivalent. Cette quantité de chaleur est fournie par la source, c'est-à-dire par le milieu ambiant qui maintient la température du corps étudié soumis à l'échauffement. Elle peut être également fournie en partie par la réaction opposée elle-même (en général la combinaison), car, puisqu'il y a deux réactions inverses simultanées, il y a nécessairement une des deux qui dégage de la chaleur et l'autre qui en absorbe.

(2) Le mot atome est ici employé simplement pour désigner les masses d'un certain ordre, divisibles ou non, entre lesquelles s'exercent les actions chimiques, sans faire aucune hypothèse sur leur constitution. (Voir à ce sujet la *Philosophie chimique*, de M. Dumas, 6e leçon, 21 mai 1836, page 233 de la 1re édition.)

Ces considérations conduisent à une explication toute naturelle des lois générales de la dissociation. Elles constituent, suivant moi, la manière la plus logique et la plus simple de se rendre compte de cet ordre de phénomènes. C'est d'après ces principes que j'avais, dès 1871, présenté une théorie mathématique très simple de la dissociation qui sera reproduite plus loin (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 23 *octobre* 1871 ; voir plus loin, III[e] partie). Des idées générales analogues, mais non précisées par le calcul, avaient été émises il y a longtemps par M. Williamson, à propos de sa théorie de l'éthérification; elles avaient été développées avec plus de détails par M. Pfaundler, à propos des premières expériences faites sur la dissociation (1).

Voici, à l'appui des considérations précédentes, les passages les plus importants et les plus nets du mémoire de M. Pfaundler. Ils répondent surtout à cette objection toute naturelle que par raison de symétrie il semble difficile d'admettre que certaines molécules soient décomposées tandis que d'autres restent intactes.

« ... Pour expliquer la dissociation d'une vapeur, je pars de l'hypothèse que dans sa décomposition particlle, tant que la température reste la même, il y a un nombre de molécules mises en liberté égal au nombre de celles qui se combinent de nouveau par suite de leur mouvement. Mais un éclaircissement est nécessaire, parce que toutes les molécules ne se trouvent pas simultanément dans le même état de mouvement.

» ... Aussi longtemps que le composé n'est pas complétement détruit, toutes les molécules ont la composition AB : elles se meuvent en ligne droite. En outre, les atomes réunis dans une même molécule ont un certain mouvement les uns par rapport aux autres. Mais ce mouvement des atomes (pas plus que le mouvement rectiligne) n'est pas exactement de même grandeur dans toutes les molécules; en supposant qu'il le fût à un moment donné, il ne pourrait pas le rester par suite des chocs des molécules soit entre elles, soit contre la paroi. C'est donc seulement la force vive moyenne de ce mouvement qui, lorsque la température ne change pas, reste de même grandeur et en même rapport avec la force vive due au mouvement rectiligne des molécules. Dans les molécules isolées, elle peut être tantôt plus grande, tantôt plus petite.

» Si maintenant on élève la température, la force vive de ces deux mouvements augmente. Il peut résulter de là que l'accroissement du mouvement intérieur dans une molécule, chez laquelle il peut être déjà très grand à un moment donné, puisse devenir tellement grand qu'il conduise à la séparation complète des atomes A et B. Il est impossible que cette séparation saisisse *en même temps* toutes les molécules, mais elle doit se produire d'abord dans celles où le mouvement intérieur est déjà plus grand que pour les autres. Ces atomes séparés, qui maintenant sont devenus des molécules libres, suivent désormais un mouvement rectiligne. Pendant ce temps, il y a une nouvelle quantité de molécules intactes jusque-là, qui atteignent ce maximum de mouvement intérieur amenant leur destruction. Cela aura lieu dans un même temps pour un même nombre de molécules, et la quantité des molécules détruites ira en augmentant continuellement.

» Cependant ces mêmes molécules détruites arriveront à se rencontrer de nouveau. Ce ne seront pas toutes les molécules devenues libres se rencontrant ainsi qui pourront se reconstituer de nouveau; ce seront seulement celles pour lesquelles l'état de mou-

(1) M. Pfaundler, *Annales de Poggendorff*, année 1867, tome CXXXI, p. 55; voir aussi *Annales de Poggendorff*, *Jubelband*, année 1874, p. 182 : ce second mémoire, intitulé « le Combat pour l'existence entre les molécules », est beaucoup moins net que le premier. Voir encore l'ouvrage de M. Naumann intitulé *Grundriss der Thermochemie* (1879).

vement est tel que de leur réunion dans la combinaison primitive, il ne résulte pas un mouvement des atomes plus grand que celui-ci ne l'est dans les atomes qui ont dû se séparer. En conséquence, pour une température constante et déterminée, l'augmentation du nombre de molécules libres se poursuivra jusqu'à ce que le nombre des molécules se reconstituant de nouveau soit devenu aussi grand que le nombre des molécules mises en liberté dans le même temps.

» A partir de cet instant, il règne *un équilibre entre les décompositions et les combinaisons*, aussi longtemps que la température ne change pas. Mais si celle-ci s'élève, le nombre des molécules détruites augmentera en même temps que celui des molécules qui se réunissent à nouveau deviendra plus petit. L'équilibre se rétablira lorsque le nombre des molécules mises en liberté sera devenu assez grand pour qu'il s'en combine autant qu'il s'en détruit. Enfin, si la température devient de plus en plus élevée, il arrivera un moment où toutes les molécules se détruiront sans pouvoir se recombiner de nouveau : alors la période de dissociation sera finie et la période de décomposition complète commencera. »

M. Berthelot a développé des considérations analogues :

« L'action décomposante que la chaleur exerce sur les gaz peut être ainsi conçue. Les gaz sont formés de particules très petites, animées d'un triple mouvement de translation, de rotation et de vibration. A mesure que la température s'élève, la vitesse de chacun de ces mouvements s'accroît, ainsi que l'amplitude des vibrations : la force vive, propre à chaque ordre de mouvements, devient ainsi sans cesse plus considérable. Cependant, tant que la force vive de ces divers genres de mouvement ne dépasse pas certaines limites, la molécule composée subsiste.

» Mais à partir d'une certaine température, les chocs entre les molécules étant devenus de plus en plus violents, certains d'entre eux seront assez intenses pour séparer l'assemblage qui constitue la molécule composée, en ses molécules élémentaires.

» Le même résultat sera encore atteint plus généralement par les deux causes suivantes, savoir : l'accroissement de la force centrifuge qui résulte de l'accélération des rotations, et l'accroissement d'amplitude des vibrations qui tend à rendre toujours plus grande la distance des molécules élémentaires assemblées dans chaque molécule composée.

» En vertu de ces diverses réactions, les molécules élémentaires finissent par sortir de la sphère limitée dans laquelle s'exercent les actions réciproques qui les maintenaient assemblées. Une fois les molécules élémentaires ainsi séparées les unes des autres, plusieurs cas peuvent se présenter....

» 1° Souvent les travaux nécessaires pour reformer le composé sont d'une nature telle qu'il ne suffit pas d'en rapprocher les éléments pour le reconstituer.... Alors la décomposition, commencée à une certaine température, continuera jusqu'au bout à cette même température.

» 2° Mais souvent il suffit, pour reformer le composé, de ramener ses composants à une petite distance et dans une position relative convenable ; ce qui arrive nécessairement pour un certain nombre de particules, au moment des chocs et pendant les vibrations. Ainsi une certaine proportion de composé sera incessamment régénérée, au moment même où une autre portion sera détruite. Dans ces conditions, la vitesse de la décomposition, aussi bien que celle de la combinaison, dépendent à la fois du nombre des chocs et de la force vive des particules, tant simples que composées. D'ailleurs, les progrès incessants de la décomposition finissent nécessairement par établir un équilibre entre les deux actions contraires, c'est-à-dire un état tel que la proportion du composé, régénérée à chaque instant, soit égale à la proportion détruite dans le même temps.

» On voit par là qu'il ne saurait exister de décomposition limitée, sans qu'il se produise une réaction inverse ; celle-ci étant déterminée, soit par un abaissement dans la température (décomposition et recomposition de l'eau), soit par une variation dans la pression, soit par un changement dans les proportions des corps réagissants (réaction

éthérées, réactions des carbures pyrogénés). Toutes les fois qu'une de ces circonstances existe, et dans tout l'intervalle de température où elle se présente, la décomposition est nécessairement limitée. C'est ce qui résulte *à priori* de la théorie précédente; c'est encore ce qui a été démontré *à posteriori* par mes recherches sur les éthers composés (1853-1862), et par les recherches accomplies depuis 1860 par M. H. Sainte-Claire Deville sur les dissociations.

» On conçoit, d'ailleurs, que la relation entre la proportion qui subsiste à chaque température, et cette température même, puisse être fort diverse; attendu qu'elle ne dépend pas seulement du nombre de chocs, mais aussi de la variation de la force vive due aux rotations et aux vibrations. En général, la proportion du composé qui subsiste devra diminuer, à mesure que la température s'élève. On conçoit même que l'amplitude des mouvements vibratoires atteigne une valeur assez grande, à partir d'une certaine température, pour que toute combinaison devienne impossible; auquel cas l'existence d'une décomposition sera renfermée entre deux limites de température plus ou moins écartées. — Cependant, on conçoit *à priori* qu'il n'en soit pas toujours nécessairement ainsi, c'est-à-dire qu'une certaine proportion du composé subsiste à toute température; cette proportion tendant seulement à décroître indéfiniment, à mesure que la température s'élève davantage. » (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 37-38.)

M. Berthelot a insisté surtout sur l'opposition qui a lieu, au point de vue thermique, dans la période de dissociation et en général dans les réactions limitées, entre l'énergie des affinités chimiques et l'énergie étrangère due à l'échauffement. « Dans ces diverses sortes de décompositions, l'acte de l'échauffement développe deux réactions inverses et qui aboutissent toutes deux à la même limite. Entre les deux réactions, il y a cependant une différence capitale : l'une d'elles dégage de la chaleur, tandis que l'action contraire en absorbe. En d'autres termes, l'une des deux réactions résulte du travail des affinités chimiques; tandis que la réaction inverse est accompagnée par un travail contraire dû à l'acte de l'échauffement. » (*Mécanique chimique*, tome II, p. 69-70.)

C'est par suite de cette intervention d'une énergie étrangère que les phénomènes de dissociation et en général les actions limitées semblent souvent, au premier abord, faire exception à la règle générale du dégagement de chaleur dans toute transformation chimique.

« Le concours d'une énergie de cette espèce est surtout manifeste dans l'étude des systèmes réversibles, c'est-à-dire tels que l'état de combinaison des éléments, modifié dans un certain sens par le changement des conditions d'existence du système, puisse être reproduit lorsqu'on revient en sens inverse aux conditions primitives. Un tel système ne saurait résulter du seul jeu des énergies chimiques, lequel s'exerce toujours dans un sens exclusif. Mais il se développe au contraire par suite du concours de l'énergie chimique avec une énergie étrangère, celle de la chaleur en particulier. » (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 422.)

Appliquons maintenant ces considérations à l'interprétation des principaux résultats de l'expérience.

69. Interprétation des lois relatives aux systèmes homogènes. — I. — *La vitesse de la réaction augmente avec la température.* On

conçoit très bien ce résultat de l'expérience. L'équilibre s'établit lorsque la décomposition est balancée par la combinaison. Or, dans les cas ordinaires, l'augmentation de température favorise en général séparément et la décomposition et la combinaison : ces deux causes produiront donc beaucoup plus vite leur effet final si la température est très élevée ; au contraire, à de basses températures, elles agiront toutes deux avec une extrême lenteur, de sorte qu'il en sera de même de leur résultante.

II. — *La vitesse de la réaction, pour les systèmes gazeux, augmente avec la pression*, c'est-à-dire avec le rapprochement des molécules.

Il est clair qu'il doit en être ainsi. Ne considérons d'abord que l'une des actions inverses, celle qui produit la combinaison ; elle a lieu parce que des atomes devenus libres se rencontrent : or, dans des gaz très raréfiés, les distances des atomes entre eux deviennent beaucoup plus grandes, les chances de rencontre deviennent beaucoup moindres et il faut plus de temps pour les réaliser.

Quant à la décomposition du gaz, elle est probablement aussi plus lente dans un système très raréfié, où la chaleur versée par la source doit toujours se communiquer plus lentement.

III. — Dans les systèmes gazeux, *les variations de pression changent la grandeur de la limite* caractéristique de l'équilibre. La dissociation diminue quand la pression augmente. La variation est faible dans le cas de l'acide iodhydrique, beaucoup plus marquée pour le composé formé par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique (1).

On conçoit assez bien ce résultat, car lorsqu'un gaz est très raréfié, les atomes libres peuvent devenir si éloignés les uns des autres qu'ils n'ont plus que de faibles chances de se rencontrer ; la combinaison tend donc à diminuer. On devine, au contraire, que la décomposition, c'est-à-dire l'action de la chaleur versée par la source, ne diminue pas autant, car la chaleur ne se propage pas seulement par contact. On comprend enfin que les variations ne peuvent pas être trop marquées, car pour que la distance des molécules devienne deux fois plus petite, il faut que la pression devienne *huit* fois plus grande.

On peut se demander cependant si à force de temps, la combinaison ne peut pas arriver à se reformer aussi bien à de faibles presssions qu'à de fortes pressions et aboutir ainsi numériquement à un même équilibre. Il faut donc reconnaître qu'il y a là une question encore très délicate qui n'est pas éclaircie complètement; nous verrons que les différentes théories émises à ce sujet ne sont pas toujours d'accord entre elles.

IV. *La grandeur de la limite caractéristique de l'équilibre varie avec la température*. Dans la dissociation des systèmes homogènes gazeux étudiés jusqu'ici, la décomposition augmente avec la température (acide iodhydrique,

(1) Le composé formé par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique, étant très rapproché de son point de liquéfaction, doit se comprimer beaucoup plus que la loi de Mariotte ne l'indique : il est possible que les fortes variations observées soient dues en partie à cette circonstance.

perchlorure de phosphore, combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique ; voir 1re partie, nos 30, 31, 32).

Ce résultat, si naturel qu'il paraisse, nous paraît plus difficile à interpréter que les précédents par la seule considération des deux actions inverses. Il est clair que chacune d'elles est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, mais il n'est pas facile de se rendre compte, sans une analyse mathématique, du résultat final auquel leur lutte aboutira, suivant qu'elle sera très lente ou très rapide ; on conçoit cependant qu'à des températures très élevées la décomposition doit être tellement énergique qu'elle l'emporte sur la combinaison.

V. — *L'excès de l'un des corps réagissants influe toujours, et d'une manière très considérable, sur la grandeur de la limite :* toutes les fois que la proportion de l'un des corps augmente, il en résulte l'accroissement de la réaction que ce corps tend à produire. Les variations se font d'une manière continue.

C'est là l'*action de masse* que l'on retrouve dans un si grand nombre de phénomènes chimiques. C'est ce que Berthollet, dans *ses recherches sur les lois* de l'*affinité*, exprimait en ces termes : « Il se fait un partage de l'objet de la combi-
» naison entre les substances dont l'action est opposée, et les proportions de
» ce partage sont déterminées non seulement par l'énergie de l'affinité de ces
» substances, mais aussi par la quantité avec laquelle elles agissent, de sorte
» que la quantité peut suppléer à la force de l'affinité pour produire un même
degré de saturation. »

Nous avons établi que dans la dissociation, l'action de masse favorise la combinaison des corps; elle donne de la stabilité à un corps composé (perchlorure de phosphore, acide iodhydrique, oxyde de méthyle se combinant à l'acide chlorhydrique ; voir 1re partie, nos 30, 31, 32).

Ce résultat se conçoit aisément : supposons que dans une atmosphère gazeuse en équilibre, formée du corps composé et de ses deux éléments, on ajoute un excès du second élément : le premier élément, se trouvant en quelque sorte saisi de tous côtés par cet excès du second, pourra plus facilement satisfaire son affinité et se combinera en plus grande quantité dans un temps donné ; au contraire, la décomposition du corps composé, dans ce même temps, se fera toujours de la même manière qu'auparavant. On comprend dès lors que la limite changera progressivement avec l'excès du second élément : la combinaison du premier deviendra de plus en plus complète.

Cette influence de l'excès de l'un des éléments se fait-elle sentir d'une manière symétrique quelle que soit la nature de l'élément considéré? Le petit nombre des expériences faites à cet égard tendent à faire intervenir ici la considération de l'*atomicité*. Quand les deux éléments se combinent à volumes gazeux égaux, il y a symétrie dans l'action exercée par l'excès de l'un ou de l'autre (oxyde de méthyle et acide chlorhydrique, n° 32). Quand la combinaison a lieu à volumes inégaux, il y a dissymétrie dans l'action de masse (acide carbonique et ammoniac, n° 27).

70. Interprétation des lois relatives aux systèmes non

homogènes. — *Dans les systèmes non homogènes, « les réactions qui tout à l'heure se passaient dans toute la masse ne sont plus que superficielles* (1) ». De là une différence capitale pour l'exercice de l'affinité chimique et, par conséquent, pour les lois de l'équilibre.

I. — C'est surtout la grandeur de la limite qui caractérise l'équilibre. Dans les systèmes non homogènes, la *décomposition se produit jusqu'à ce que les produits gazeux aient atteint une certaine tension limite qui ne saurait être dépassée.* C'est une loi identique à celle qui régit la vaporisation des liquides.

Le résultat de l'expérience se conçoit aisément si l'on remarque que la répartition des éléments est déterminée uniquement par les actions qui s'exercent à la surface de séparation des deux portions distinctes d'une masse hétérogène. Supposons, par exemple, qu'en chauffant le carbonate de chaux en vase clos on ait atteint l'équilibre. A ce moment, faisons communiquer le vase avec une enceinte contenant de l'acide carbonique à la même pression: il est évident que l'équilibre ne sera en rien troublé: il dépend donc uniquement de la tension des gaz et nullement de leur volume absolu (2).

On peut généraliser ces considérations par l'énoncé suivant que M. Berthelo appelle *le principe des surfaces de séparation.*

« Toutes les fois qu'un seul et même corps se trouve distribué d'une manière » stable à l'état de mélange ou de combinaison entre deux portions hétérogènes » d'un même système, séparées par une surface définie, il existe un rapport con- » stant entre les poids de ce corps renfermées dans l'unité de volume de chacune » de ces deux portions, de part et d'autre de la surface de séparation: ce qui » caractérise ce rapport, c'est qu'il est indépendant des volumes absolus de cha- » cune des deux portions du système total. Mais il peut varier avec la tempéra- » ture: il peut varier aussi avec la concentration ou la condensation, c'est-à-dire » avec la quantité absolue du corps contenu dans l'unité de volume. Ce principe » se vérifie : dans la décomposition limitée d'un corps solide qui dégage des gaz » (tension de dissociation); — dans la dissolution d'un corps solide pris en excès » dans un liquide (coefficient de solubilité des liquides); — dans la formation » d'une vapeur saturée en présence d'un excès de liquide (tension maxima de la » vapeur); — dans le partage d'un gaz entre un liquide et l'espace vide super- » posé (coefficient de solubilité des gaz); — dans le partage d'un corps entre » deux dissolvants non miscibles l'un dans l'autre (coefficient de partage). »

II. — *La tension de dissociation varie avec la température.* En général, elle augmente très rapidement avec elle, à la manière des tensions de vapeur des liquides. Cependant, dans certains cas particuliers, la tension de dissociation varie en sens inverse pendant un certain intervalle de température (hydrogène

(1) Ce principe, qui domine toutes ces questions, est emprunté à la note sur la théorie des réactions simples limitées par l'action inverse que j'ai publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, le 23 octobre 1871 (p. 991).

(2) Ces considérations dues à M. Berthelot (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, tome XXVI, p. 408, année 1872, et *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 9), sont toutes semblables à celles que j'avais développées moi-même en 1871 en les précisant pour le calcul. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 23 octobre 1871).

sélénié; sous-fluorure, sous-chlorure et sesquichlorure de silicium; voir 1[re] partie, n[os] 25 et 26).

Ces différences peuvent assez bien se concevoir d'après l'explication que nous avons donnée de la dissociation. Elle est la résultante de deux actions inverses, s'exerçant, dans le cas actuel, à la surface de séparation de deux systèmes hétérogènes qui, pour le carbonate de chaux par exemple, sont l'acide carbonique d'une part, et de l'autre le carbonate de chaux mêlé de chaux caustique; or, on sait que la tendance à la décomposition augmente avec la température d'une manière continue; il en est probablement de même en général de la tendance à la combinaison. La résultante de ces deux actions variera donc aussi avec la température, mais la grandeur et même le sens de ces variations dépendront de chacune des lois élémentaires qui se superposent; dans la plupart des cas, la dissociation augmentera avec la température, mais on conçoit qu'il pourra y avoir des cas particuliers où il n'en soit pas de même, momentanément et pendant un certain intervalle de température (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1872, 4[e] série, tome XXVII, p. 346, en note).

III. — *La vitesse de la réaction doit varier avec la température*, de même que pour les systèmes homogènes. Plusieurs des expériences que nous avons citées tendent à montrer que l'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

IV. — *La vitesse de la réaction doit varier avec l'état de division de la matière* quand le corps dont on part est solide, comme cela a lieu pour la dissociation du carbonate de chaux. Mais on n'a guère fait sur ce point d'observations positives.

V. — *L'excès de l'un des éléments* agit différemment dans les systèmes non homogènes, suivant la dissemblance physique de ses parties.

Le cas le plus général est celui où le composé est solide et où l'un de ses éléments est solide, l'autre étant gazeux (dissociation du carbonate de chaux); alors l'action de masse n'intervient pas, car l'élément gazeux ne tend à provoquer la combinaison qu'à la surface du solide.

Au contraire, si le composé est solide mais que *ses deux éléments soient gazeux*, la combinaison pouvant se reformer dans toute la masse des deux éléments gazeux, on se trouve en réalité dans des conditions analogues à celles des systèmes homogènes : *la combinaison devient plus complète à mesure qu'on fait intervenir un excès plus grand de l'un des éléments* (1); tel est le cas de la réaction de l'acide carbonique sur l'ammoniac étudiée par M. Horstmann (voir 1[re] partie, n° 27).

Ce résultat se conçoit aisément, car la décomposition du corps solide se fait toujours de la même manière quelle que soit la nature de l'atmosphère ambiante :

(1) MM. Moitessier et Engel ont énoncé des lois différentes d'après leurs expériences sur l'hydrate de chloral (voir 1[re] partie, n° 36), mais nous avons fait remarquer que ces résultats sont discutables.

au contraire, dans cette atmosphère, une même quantité du premier élément est en plus grand excès et saisit en quelque sorte le premier par sa masse. On comprend dès lors qu'au moment de l'équilibre, la tension persistante du premier élément gazeux sera d'autant plus faible que le second élément gazeux a été ajouté en plus grand excès.

§ 3. — CIRCONSTANCES DIVERSES A L'APPUI DES INTERPRÉTATIONS PRÉCÉDENTES.

71. D'après les explications qui précèdent, *la dissociation résulte simplement de l'antagonisme de deux actions inverses simultanées qui se limitent l'une l'autre, parce que l'une tend à décomposer et l'autre à reformer la combinaison.*

Cette manière si simple de concevoir les phénomènes de dissociation est corroborée par l'examen de toutes les circonstances qui empêchent l'équilibre de s'établir. En variant les conditions de l'expérience, on peut en effet obtenir des résultats très différents de ceux qui étaient résumés par les lois précédentes pour le cas spécial où les produits de la décomposition étaient maintenus en présence les uns des autres.

72. Cas de décompositions indéfinies. — Prenons un composé binaire qui se décompose par la chaleur, mais dont les deux éléments ne puissent pas se combiner directement à la température considérée. Si l'explication proposée est exacte, il est clair qu'alors la décomposition sera indéfinie; il n'y aura pas de véritable dissociation, car une seule des deux actions inverses pourra se faire sentir. Pour parler le langage de la théorie mécanique de la chaleur, la transformation ne sera pas *réversible* (voir à ce sujet la conférence de M. Moutier, *Revue scientifique* du 2 octobre 1880).

M. Debray a cité dans ce sens le sesquioxyde de plomb, qu'il a découvert en chauffant à 350 degrés dans un courant d'oxygène du protoxyde ou mieux du carbonate de plomb (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 25 février 1878). A une température élevée, ce sesquioxyde perd de l'oxygène, mais la réaction se poursuit jusqu'à ce que toute la masse soit changée en minium, parce que le minium, au moins dans les circonstances de l'expérience, est incapable de se réoxyder.

De même, d'après M. Debray, la décomposition de l'hydrate de magnésie sera limitée ou illimitée, suivant les circonstances de température où on l'effectuera. A une température peu élevée, la magnésie dégagée de sa combinaison conserve la propriété de s'hydrater. L'hydrate de magnésie éprouve alors une véritable dissociation analogue à celle du carbonate de chaux. Mais à une haute température, probablement à la suite d'une espèce de changement d'état allotropique, la magnésie perd la propriété de s'unir à l'eau : son hydrate devient alors comparable au carbonate ou au sesquioxyde de plomb : aucune tension de vapeur d'eau n'est capable de limiter sa décomposition.

On peut rapprocher de ces faits ceux qui ont été observés par M. Joulin, dans ses études sur le carbonate de manganèse et sur le carbonate d'argent (voir 1re partie, n° 15).

La dissociation, dans le sens précis qu'on doit attribuer à ce mot, ne s'observe donc pas pour la totalité des corps qui se décomposent par la chaleur.

73. Décompositions opérées à l'air libre. — Les corps mêmes qui se prêtent aux phénomènes de dissociation peuvent, comme l'apprend l'expérience vulgaire, subir une décomposition illimitée. Au lieu de chauffer un corps solide, tel que du carbonate de chaux, dans des conditions toutes spéciales en le plaçant dans un espace clos et limité, chauffons-le sans précautions, dans un creuset, par exemple. L'acide carbonique et en général les produits gazeux de la décomposition s'en iront alors en vertu de leur volatilité; ne restant plus en présence de la chaux, l'acide carbonique ne pourra plus s'y recombiner, l'une des deux actions inverses sera supprimée et la décomposition sera indéfinie. Elle sera même beaucoup plus rapide si l'on fait arriver un courant de gaz inerte qui chasse l'acide carbonique au fur et à mesure qu'il se produit, sans le laisser un seul instant en contact avec la chaux.

Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que Gay-Lussac, puis Regnault, avaient fait ces remarques bien avant les découvertes relatives à la dissociation. Regnault y insistait dans ses cours; il montrait que d'une manière générale les gaz se dégagent plus facilement de leurs combinaisons lorsque l'atmosphère ambiante est composée de gaz de nature différente (*Cours élémentaire de chimie de Regnault*, édition de 1854, tome II, p. 235, à l'article Chaux).

On voit qu'au fond les phénomènes de dissociation et tous ceux qui s'y rattachent sont des phénomènes de *statique chimique*, absolument comparables à ceux qui se trouvent résumés dans les lois de Berthollet; en versant de l'acide sulfurique dans l'azotate de baryte, il y a au premier moment partage entre les deux acides, mais si le sel formé est insoluble, il est éliminé du champ de la réaction; l'équilibre est incessamment rompu et la décomposition finit par devenir complète (voir la *Philosophie chimique*, de M. Dumas, 10e leçon). De même si l'on chauffe du carbonate de chaux en vase clos, de manière que les produits de la réaction *restent en présence* les uns des autres, un certain partage s'établit entre le mélange et la combinaison. Mais en laissant les gaz s'échapper à l'air libre, l'équilibre est incessamment rompu et la décomposition finit par devenir complète.

74. Oscillations dans la limite de dissociation pour certains systèmes non homogènes. — Dans quelques cas spéciaux, que l'on rencontre dans l'étude des systèmes non homogènes, la limite caractéristique de la dissociation n'est plus bien nette; elle paraît osciller entre certaines valeurs. C'est ce que tendent à montrer les expériences de M. Naumann sur différents sels hydratés, celles de M. Joulin sur certains carbonates métalliques (voir ci-dessus nos 14 et 15). De même, pour la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, il se produit tout d'abord un maximum instable (voir no 5).

Rien ne montre mieux comment la dissociation est un phénomène d'équilibre. Il peut se présenter des cas où la combinaison, tout en se faisant en même temps que la décomposition, est si lente que toutes sortes de circonstances

accidentelles influent sur elles. La loi de la tension limite pour les systèmes non homogènes résume le mieux tout l'ensemble du phénomène ; seulement il ne faut pas y voir autre chose que le résultat d'un équilibre qui peut quelquefois subir certaines perturbations. Mais la loi apparaît dans toute sa netteté quand la réaction est nettement réversible, quand la décomposition et la combinaison se font d'une manière suffisamment rapide, quand les produits de la dissociation ne subissent aucune modification allotropique par l'action de la chaleur.

75. Dissociation en présence d'un réactif absorbant. — Dans la dissociation, l'une des deux actions inverses peut encore être supprimée par un réactif absorbant. Chauffons du phosphore rouge dans un espace clos et limité, la transformation sera très incomplète, parce qu'elle ne se produit que jusqu'à l'établissement d'une certaine tension limite de phosphore ordinaire Mais mettons en présence un tube contenant du cuivre ; ce métal absorbera les vapeurs de phosphore ordinaire au fur et à mesure qu'elles se produiront, et alors la transformation du phosphore rouge sera illimitée. — De même dans l'éthérification, opérons en présence d'une certaine quantité de baryte : l'eau qui se produit dans la réaction de l'alcool sur l'acide sera absorbée à mesure qu'elle se dégagera ; l'éthérification deviendra complète.

Les expériences de ce genre sont le type d'une multitude d'actions chimiques opérées avec des corps composés qui sont dans la période de dissociation. Pour n'en citer qu'un exemple, l'acide iodhydrique en dissolution concentrée agit énergiquement vers 280 degrés sur une multitude de corps organiques, pour donner des hydrocarbures saturés ; c'est là la méthode d'hydrogénation universelle de M. Berthelot. La réaction est due bien probablement à ce que à cette température l'acide iodhydrique commence à céder de l'hydrogène, quoique avec une lenteur extrême. En si faible quantité que soit cet hydrogène, il est, dès qu'il est mis en liberté, saisi par la matière organique en présence ; dès lors l'équilibre chimique qui tendait à se produire, quoique très lentement, se trouve rompu, et la décomposition de l'acide iodhydrique recommence à produire son effet.

D'une manière générale, si peu qu'un corps AB se décompose partiellement par l'action seule de la chaleur, sa décomposition tend très rapidement à devenir complète lorsqu'à l'action de la chaleur on joint celle d'un corps étranger C, tendant à se combiner avec l'un des deux éléments A et B. L'équilibre chimique qui se serait produit sans la présence du corps C est en effet incessamment rompu.

76. Décompositions opérées sous l'influence de la lumière. — L'action de la lumière sur certains corps sujets à la dissociation montre bien encore que la dissociation résulte de l'équilibre entre deux actions inverses. Prenons de l'acide iodhydrique gazeux, et exposons-le à la lumière solaire ; la décomposition est indéfinie (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, 1872, 5ᵉ série, tome XII, § 7). La lumière seule finit ainsi, à la température ordinaire, par démolir complètement un édifice moléculaire que la chaleur ne détruisait que partiellement et lentement. Pourquoi ? parce qu'à froid l'iode et l'hydrogène sont absolument sans action l'un sur l'autre ; il y a donc, dans

cette expérience, une action décomposante qui est ici la lumière, mais il n'y a pas d'action qui tende à recombiner les éléments mis en liberté et qui limite ainsi la décomposition.

77. Décompositions opérées sous l'influence des corps poreux. — Plusieurs décompositions qui s'accomplissent d'une manière partielle avec la chaleur seule, s'accomplissent également, et avec beaucoup plus de facilité, sous l'influence des corps poreux;. mais ici encore la réaction n'est que partielle. La grandeur de la limite est alors sensiblement la même que celle qui se produit avec la chaleur seule; la présence du corps poreux ne fait que hâter la réaction qui se serait produite toute seule, mais avec une grande lenteur, en n'employant que la chaleur (voir n° 26, IV, pour l'hydrogène sélénié et n° 31, IV, pour l'acide iodhydrique).

Cette différence est certainement liée à la propriété qu'ont les corps poreux de condenser les gaz à leur surface. Elle est en effet exactement de même ordre que celle que l'on observe en variant la pression des systèmes gazeux. Dans les gaz très raréfiés, l'équilibre est très lent à s'établir; il se produit plus vite dans les gaz très condensés, et d'autant plus rapidement que la pression est plus forte, c'est-à-dire que le rapprochement des molécules est plus grand.

Ces comparaisons, qui ont pu être faites très nettement dans le cas de l'acide iodhydrique, établissent donc *l'interprétation physique du rôle chimique des corps poreux* (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, 1877, 5[e] série, tome XII). Elles doivent pouvoir s'étendre à beaucoup d'autres réactions, et montrent comment les corps poreux modifient le mode de production des équilibres chimiques dans la période de dissociation (1).

(1) M. Gibbs, dans une théorie qu'on trouvera résumée dans la IV[e] partie, se trouve conduit à des considérations analogues et plus générales Tout système de corps, placé dans des conditions données de température, de volume, etc., tend vers un certain *état chimique stable*, dont la production peut être accélérée par des circonstances diverses. Elle peut l'être en particulier par différents corps pris en trop petite quantité pour modifier d'une manière appréciable, en vertu de leur poids, l'état d'équilibre : ils n'agissent à la fois que sur une petite partie de la masse ; ils peuvent cependant ainsi vaincre l'inertie du système et le faire sortir de l'état instable où il se trouve. Ces corps semblent alors n'agir que par leur *présence*.

Voir encore le Mémoire de M. Berthelot sur les actions de contact (*Annales de chimie et de physique*, année 1869, tome XVIII, p. 85).

CHAPITRE II

Lois générales des équilibres électriques.

78. Les équilibres chimiques qui se produisent sous l'influence de l'électricité sont souvent plus complexes que les autres, surtout lorsqu'on emploie l'étincelle dont l'action est brusque et locale. Néanmoins, les mêmes résultats généraux se dégagent de l'ensemble des faits observés.

I. — *Une même limite arrive ordinairement à se produire, quel que soit au point de départ l'état chimique du système considéré.*

« Le cas d'une limite d'équilibre fixe entre deux actions contraires est évidemment le plus facile à concevoir surtout pour un système soumis à des influences qui s'exercent d'une manière continue. Cependant on conçoit *à priori* que certains composés puissent se défaire et se refaire sans cesse dans des conditions en apparence identiques, *sans tendre cependant vers aucune limite*; ceci arrivera surtout lorsque les conditions varieront d'une manière brusque et discontinue. Il en est ainsi, par exemple, lorsqu'on décompose un gaz tel que l'eau ou l'acide carbonique, par une série d'étincelles électriques. » (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 73.) — On peut rapprocher ces irrégularités de celles qui ont été constatées dans la dissociation de certains systèmes non homogènes (n° 74).

Les expériences portent presque toujours sur des systèmes homogènes gazeux, et alors la *limite de la réaction est définie par une certaine tension de chacun des produits gazeux.*

II. — *L'excès de l'un des éléments fait varier la grandeur de la limite.* La réaction est donc régie, comme dans la dissociation, et pour les mêmes raisons, par la loi des masses, c'est-à-dire qu'elle dépend du nombre d'équivalents des diverses substances mises en présence.

III. — *La limite change également avec la pression.*

Dans certains cas, les variations de la limite lorsqu'on change, soit l'excès de l'un des éléments, soit la pression, paraissent se faire non point d'une manière continue, mais par sauts brusques, contrairement à ce qu'on observe dans les phénomènes de dissociation : c'est ce qui a lieu en particulier dans l'action de l'étincelle électrique sur l'acétylène (voir n° 46, voir aussi n° 41). Cette particularité tient sans doute à ce que l'action elle-même de l'étincelle électrique s'exerce d'une manière brusque et discontinue (1).

(1) On sait que M. Bunsen admettait que cette loi de discontinuité résulte des conditions mêmes où s'exerce l'affinité chimique, pour les cas particuliers où elle était observée : seulement, ce n'est pas là une loi générale.

IV. — *L'influence de la température* sur la grandeur de la limite a été étudiée surtout dans le cas où l'on change partiellement de l'oxygène en ozone par l'électrisation : la limite éprouve alors des variations considérables avec la température. On conçoit en effet que si le gaz est fortement refroidi, l'ozone formé tendra beaucoup moins à se détruire, tandis que sa production par l'électricité se fera à peu près dans les mêmes conditions.

CHAPITRE III

Lois générales des équilibres entre deux réactions chimiques.

79. Dans la dissociation, les deux actions antagonistes étaient la chaleur et l'affinité chimique provoquant, l'une la décomposition, l'autre la combinaison. Mais on peut également mettre en opposition, par des expériences convenablement conduites, deux affinités chimiques distinctes.

Dans ces espèces d'équilibres, on a trouvé des lois très analogues à celles de la dissociation : les différences qui se présentent dans quelques cas particuliers s'interprètent facilement par les différences mêmes des causes qui agissent et se balancent l'une l'autre.

80. Production d'une limite. — *Lorsque les produits de la réaction sont maintenus en présence les uns des autres, une même limite, un même état d'équilibre arrive à se produire, quel que soit au point de départ l'état chimique du système considéré.*

La production de cette limite peut s'expliquer, de même que pour les phénomènes de dissociation, par un équilibre mobile qui s'établit entre deux réactions inverses (1). Si l'on supprime l'une de ces deux réactions, l'équilibre est rompu, et la réaction se poursuit jusqu'à son complet accomplissement dans un sens déterminé. Ainsi, dans la réaction de l'oxyde de fer sur l'hydrogène, si l'on opère dans un courant d'hydrogène de manière à chasser la vapeur d'eau à mesure qu'elle se produit, la totalité de l'oxyde de fer est réduite. De même, dans l'éthérification d'un alcool et d'un acide fixe (alcool éthalique et acide stéarique), opérons en présence d'une certaine quantité de baryte : l'eau qui se produit dans la réaction de l'alcool sur l'acide sera absorbée à mesure qu'elle se dégagera : l'éthérification deviendra complète (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, année 1863, tome LXVIII, p. 232).

Des deux réactions inverses qui s'accomplissent simultanément, il y en a toujours une qui se produit avec dégagement de chaleur, l'autre avec absorption de chaleur. Les phénomènes d'équilibre chimique peuvent donc sembler au premier abord contraires au principe général de thermochimie d'après lequel une réaction ne s'effectue directement que si elle dégage de la chaleur. Cependant, en approfondissant la question, on trouve que dans chaque cas particulier le phénomène peut toujours s'expliquer par les règles ordinaires de la thermo-

(1) C'est ce que M. Berthelot a très bien mis en lumière, dans ses recherches sur l'éthérification notamment (*Annales de chimie et de physique*, année 1862, tome LXVI, p. 111, et année 1863, tome LXVIII, p. 232 ; *Revue scientifique* du 30 octobre 1880, p. 421 et 422).

chimie, à la condition de faire intervenir une énergie étrangère, l'énergie calorifique qui tend à déterminer la décomposition d'une certaine portion du système. — Prenons par exemple la décomposition limitée que l'acide chlorhydrique gazeux éprouve quand on le chauffe avec du mercure : d'une part, le mercure décompose l'acide chlorhydrique en formant du chlorure mercureux Hg^2Cl avec dégagement de chaleur; mais d'autre part, le chlorure mercureux étant décomposé partiellement par la chaleur, son chlore devenu libre pourra réagir sur l'hydrogène libre pour régénérer l'acide chlorhydrique, toujours avec dégagement de chaleur. — Dans d'autres cas, il intervient dans l'accomplissement de la réaction définitive, la formation de composés secondaires transitoires : c'est ainsi que M. Berthelot a signalé les hydrates que l'eau donne avec les alcools et les éthers : cette formation d'hydrates s'effectuant avec dégagement de chaleur est susceptible de fournir l'énergie nécessaire à la production des éthers composés, laquelle a lieu avec absorption de chaleur : les composés de cet ordre étant en partie dissociés, on conçoit que les deux réactions inverses puissent se développer suivant les proportions relatives en donnant lieu par leur conflit aux phénomènes d'éthérification. (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 439, 444, 527, 684; *Annales de chimie et de physique*, année 1878, tome XV, p. 233 et année 1881, tome XXIII, p. 91.)

La réaction, tout en tendant vers une limite déterminée, peut être rapide ou lente, mais dans tous les cas, la *vitesse de la réaction augmente avec la température.*

De même que pour les phénomènes de dissociation, une distinction est nécessaire suivant que les systèmes sont homogènes ou non homogènes.

81. Systèmes non homogènes. — I. — *Dans les systèmes non homogènes, la limite de la réaction est caractérisée par une certaine tension, atteinte par les produits gazeux ou par un certain degré de concentration des liquides.*

La limite est donc indépendante du volume de l'espace où se répandent les produits gazeux : tout est une question de tension, car les réactions définitivement mesurées et seules observables ne sont que superficielles. En d'autres termes, le phénomène est toujours régi par le *principe de la séparation des surfaces*, pour les raisons développées plus haut à propos de la dissociation.

II. — *La grandeur de la limite varie avec la température.*

III. — L'*action de masse*, c'est-à-dire l'influence de l'excès de l'un des corps réagissants se fait sentir dans toutes les réactions partielles absolument comme pour la dissociation, c'est-à-dire que l'*excès de l'un des éléments fait varier d'une manière considérable la grandeur de la limite*, et ces variations sont continues.

Cette action de masse a été depuis longtemps signalée dans la double décomposition des sels : la loi de Dulong nous apprend que le sulfate de baryte

se décompose d'une manière sensiblement complète par le carbonate de soude, à condition de le prendre en grand excès : M. Malaguti, et plus récemment MM. Guldberg et Waage ont montré que dans l'action d'un sel soluble sur un sel insoluble la décomposition, quoique limitée, devient de plus en plus complète à mesure que le sel soluble est en plus grand excès.

De même dans l'action de la vapeur d'eau sur le fer, si bien étudiée par M. Henri Sainte-Claire Deville, la tension d'hydrogène qui limite le phénomène varie lorsqu'on opère avec une plus forte tension de vapeur d'eau.

82. Systèmes homogènes. — I. — *Dans les systèmes homogènes, la limite de la réaction est définie encore par une certaine tension des produits gazeux si le système est gazeux, par une certaine proportion des éléments liquides si le système est liquide, et cette limite est constante pour une température déterminée.*

II. — *L'excès de l'un des éléments fait varier d'une manière considérable la grandeur de la limite (action de masse) : les variations sont continues.*

La réaction définitive est donc toujours régie par la loi des *masses*, c'est-à-dire qu'elle dépend du rapport des nombres d'équivalents des diverses substances mises en présence, et cela pour les mêmes raisons que dans la dissociation.

Les phénomènes d'éthérification donnent à cet égard des enseignements extrêmement précieux, les plus complets de tous ceux que l'on possède sur les sujets de ce genre.

III. — *Dans les phénomènes d'éthérification, la limite est presque indépendante de la température.* On conçoit, en effet, que puisque l'équilibre se produit entre deux actions chimiques, si la température accroît de la même manière, ou à peu près, chacune de ces deux actions inverses, leur résultante pourra être indépendante de la température.

Au point de vue de la pression, il est à peine nécessaire de faire observer que dans les systèmes liquides elle n'exerce pas d'influence appréciable sur la combinaison. Tel est le résultat observé pour les éthers; il se comprend très bien, parce que dans ces conditions, la quantité de matière contenue dans un même volume demeure sensiblement constante.

Au contraire, *la pression, s'il s'agit de systèmes gazeux, fait varier la grandeur de la limite qui caractérise l'équilibre.* Ainsi l'éthérification est poussée plus loin lorsque l'alcool et l'acide, pris à l'état de vapeur, sont très raréfiés.

Dans les systèmes gazeux, la vitesse de la réaction augmente avec la pression, c'est-à-dire avec le rapprochement des molécules les unes des autres.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDES SUR LA VITESSE DES RÉACTIONS : APPLICATIONS AUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES

NOTIONS GÉNÉRALES

83. Nécessité de l'étude de la vitesse des réactions. — La mécanique nous apprend qu'un changement quelconque, produit dans un système de points matériels, n'est jamais instantané ; on ne peut communiquer à un corps une vitesse finie que dans un temps fini. Ces principes sont applicables aux phénomènes qu'étudie la chimie. Aucune réaction n'est donc, à proprement parler, instantanée ; si brusque qu'elle puisse paraître, elle a exigé un certain temps pour s'accomplir (1).

Il faut bien remarquer que la lenteur plus ou moins grande des réactions se rencontre dans les systèmes de corps les plus homogènes. C'est ce qui a été parfaitement établi par les expériences de M. Berthelot sur l'éthérification. Par exemple, l'acide acétique et l'alcool, corps liquides qui se mélangent en toutes proportions, ne se combinent que peu à peu de manière à former de l'acide acétique; il faut plusieurs années à la température ordinaire pour que la réaction atteigne sa limite. Cette lenteur ne tient pas d'ailleurs à la durée de la diffusion nécessaire pour rétablir l'homogénéité du liquide qui se trouve troublée çà et là par le fait même de la combinaison locale d'une portion des deux composants. En effet, la vitesse de la combinaison, à une température donnée, n'est pas sensiblement modifiée quand on maintient le système immobile dans un tube scellé à la lampe, ou quand on le soumet à une agitation continuelle par l'ébullition. On a trouvé, par exemple, à 81 degrés, après 21 heures de contact entre l'alcool et l'acide acétique, sur 100 parties d'acide :

Dans un tube scellé et immobile...........................	38,0 °/₀	d'alcool éthérifié.
Dans un ballon renfermant le liquide en ébullition.........	38.9 °/₀	id.

Alors même que l'alcool et l'acide sont amenés à l'état gazeux, la réaction demeure extrêmement lente (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*,

(1) C'est surtout M. Berthelot qui depuis 1854 a appelé l'attention sur cette considération par ses expériences sur la synthèse des corps gras et sur la formation des éthers.

tome II, p. 17, et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, année 1869, tome XVIII, p. 150, et 3e série année 1863, tome LXVIII, p. 241).

D'ailleurs, cette lenteur des réactions n'est pas propre aux corps organiques; elle se retrouve dans certains cas pour les corps minéraux, malgré l'homogénéité la plus complète du système. C'est ce qui a lieu pour la dissociation de l'acide iodhydrique : à la température de 160 à 170 degrés, en chauffant ce gaz jour et nuit pendant un mois entier, on y produit une décomposition qui ne porte que sur 1 ou 2 pour 100 de la masse : dans les mêmes conditions l'hydrogène et la vapeur d'iode se combinent avec une lenteur extrême (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1877, 5e série, tome XII, § VI, p. 206).

La combinaison de l'hydrogène et de la vapeur de brome s'effectue vers 500 degrés assez rapidement et d'une manière totale, mais elle n'est point instantanée et exige quelques minutes. La combinaison de l'hydrogène et du cyanogène, vers 500 degrés, est beaucoup plus lente et n'est complète qu'au bout de plusieurs heures (M. Berthelot, *Revue scientifique*, 4 septembre 1880, p. 228, et *Annales de chimie et de physique*, année 1873, tome XVIII, p. 380).

On peut citer beaucoup d'autres exemples de réactions très lentes en chimie minérale. D'après M. Joulin, des dissolutions au cinq-millième de sulfate de soude et de chlorure de baryum, mélangées à froid à équivalents égaux, renferment encore, au bout de 22 heures, $\frac{1}{27}$ des sels non combinés : de même la réaction des carbonates alcalins sur les sels métalliques peut être extrêmement lente (M. Joulin, *Annales de chimie et de physique*, année 1873, tome XXX : observations analogues de M. Pattison Muir relatives à l'action du carbonate de soude sur le chlorure de calcium, *Bulletin de la Société chimique*, année 1880, tome XXXIII, p. 166).

M. Berthelot a démontré, par les méthodes de thermochimie, la lenteur de diverses réactions spéciales : la décomposition spontanée du phosphate tri-ammoniacal dans sa dissolution même ; l'hydratation lente de certains corps anhydres au sein des dissolutions aqueuses qu'ils forment d'abord (acide acétique, bisulfate de potasse, etc.), la séparation progressive à froid et à chaud, entre l'acide et la base des sels de sesquioxyde de fer dissous, etc.

Pour la formation des sels dans les dissolutions, des expériences innombrables établissent que la réaction est excessivement rapide et enfermée tout entière dans la courte durée d'une détermination calorimétrique, ce qui semble corrélatif de la conductibilité électrolytique de ces systèmes. Mais, « aucune action » naturelle n'est absolument instantanée, et il est à croire que l'on réussira un » jour à constater dans les réactions salines une courte période de changement, » analogue à la période incomparablement plus longue des réactions éthérées » et comprise de même entre le moment où le système est devenu physiquement » homogène, et celui où il atteint son équilibre chimique ». (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 11 octobre 1880, p. 591, et *Annales de chimie et de physique*, avril 1881, p. 450.)

S'il était nécessaire de montrer par des exemples précis le parti qu'on peut

tirer des études relatives à la vitesse des réactions (1), il suffirait de citer, outre les nombreux travaux de M. Berthelot, l'emploi que M. Dumas a fait de la considération du temps dans son mémoire sur les fermentations (*Annales de chimie et de physique*, année 1874, 5e série, tome III, p. 82 à 88). Il convient aussi de rappeler les expériences par lesquelles M. Riban a pu distinguer d'une manière précise les isoméries des hydrocarbures térébéniques, dérivés de l'essence de térébenthine (*Annales de chimie et de physique*, année 1875, 5e série, tome VI, et notamment les p. 27, 226, 241, 253).

Tout récemment M. Mentschutkine a développé, d'après ses observations sur les vitesses d'éthérification, des remarques très intéressantes sur l'isomérie des alcools et des acides organiques.

84. Marche suivie dans l'étude de la vitesse des réactions.— Ces considérations générales montrent la nécessité d'étudier, à la fois au point de vue de l'expérience et de la théorie, toutes les questions relatives à la vitesse des réactions.

Les physiciens ont eu déjà, plus que les chimistes, l'occasion de préciser l'influence du temps dans différents phénomènes. C'est là le sujet qui a conduit aux lois bien connues sur la propagation de la chaleur et de l'électricité, sur la conductibilité, sur le refroidissement. Dans tous les cas, les méthodes employées ont un principe commun : on considère particulièrement le changement de grandeur qu'éprouve dans l'unité de temps la variable considérée ; on admet que cette vitesse est directement proportionnelle aux quantités dont elle est reconnue subir l'influence. Nous suivrons ici une marche analogue.

Nous examinerons successivement les lois de la vitesse des réactions :

1° Pour les réactions simples non limitées, dans le cas soit d'une décomposition, soit d'une combinaison ;

2° Pour les réactions simples limitées, ce qui comprend les phénomènes de dissociation et les transformations allotropiques;

3° Pour les équilibres qui peuvent se produire entre deux réactions chimiques.

(1) Voir encore un travail récent de M. Potilizine, résumé dans le *Bulletin de la Société chimique*, 2e semestre de l'année 1880, p. 223.

CHAPITRE PREMIER

Décompositions non limitées.

85. — Théorie générale. — Considérons un corps se décomposant par l'effet d'une *cause qui agit simultanément sur toute la masse.* On peut se représenter dans ce sens du peroxyde de manganèse placé dans un espace à température fixe et dégageant son oxygène ; alors, en effet, c'est la quantité de chaleur mise en circulation par la source et absorbée par la substance qui est la cause unique de la réaction.

Chaque particule se transforme en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe autour d'elle, puisque la réaction inverse ne peut à aucun degré avoir lieu. On doit donc admettre que la *quantité totale décomposée pendant chaque unité de temps est proportionnelle au poids de substance employée* (1).

Si donc on appelle P le poids primitivement introduit, Y le poids décomposé au bout du temps t, et A une constante fonction de la température, au bout du temps t, il ne reste plus que (P — Y) de la substance employée. On peut donc poser :

$$\frac{dY}{dt} = A(P - Y).$$

Cette équation différentielle a pour intégrale :

$$\log\left(1 - \frac{Y}{P}\right) = -0{,}434\ At.$$

Si le temps est assez court pour ne pas modifier sensiblement la composition de la masse totale, la quantité de matière décomposée est à peu près proportionnelle au temps. Il en serait de même si l'on soumettait une très grande masse d'un corps composé à l'action d'une source de chaleur qui ne pût mettre à la disposition de chaque particule qu'une faible quantité de chaleur dans un temps donné.

86. Influence de la température. — Un fait très général et très digne de remarque est l'extrême accroissement du coefficient A, c'est-à-dire de

(1) Voir sur cette question les leçons de M. Berthelot publiées dans la *Revue scientifique*, 4 septembre 1880, p. 232, et 30 octobre 1880, p. 418-419.

la vitesse de décomposition avec la température. Si θ est la température, A paraît varier avec elle suivant une formule exponentielle $A = a'a^{\theta}$.

Ce fait, résultat d'une multitude d'expériences, paraît corrélatif de la nature même de ce mouvement intérieur qui constitue la température d'un corps. La combinaison correspond le plus souvent à un dégagement de chaleur, à une perte de force vive à partir des éléments ; quand, sous l'influence d'une source de chaleur, le corps composé augmente de température, il emmagasine une force vive de plus en plus grande (1) ; il tend de plus en plus vers la décomposition qui, lorsqu'elle sera complète, correspondra à la restitution aux éléments séparés de la force vive que leur union leur avait fait perdre. A une température excessivement élevée, tous nos éléments seraient à l'état de liberté et la chimie n'existerait pour ainsi dire plus.

On conçoit dès lors que plus la température est élevée, plus la décomposition se fait facilement, c'est-à-dire plus elle est rapide.

87. Applications. — La loi précédente a été énoncée d'abord pour des cas particuliers par M. Berthelot (*Annlaes de chimie et de physique*, octobre 1869, p. 247) ; il a cité à l'appui plusieurs expériences faite sur la décomposition exothermique du formiate de baryte ; d'après lui, elle s'observe également pour la décomposition endothermique de l'acide oxalique.

Parcourons les principaux cas où cette loi est applicable.

I. — Elle se rapporte tout spécialement à la décomposition par la chaleur de combinaisons *exothermiques* (c'est-à-dire formées avec dégagement de chaleur à partir des éléments). C'est le cas le plus net et le plus général. La formule montre que la quantité de matière décomposée, à une température déterminée et dans un temps donné, va sans cesse en diminuant, de sorte que la réaction doit durer un temps infini. Ainsi, quelle que soit la température à laquelle on opère, il devrait subsister une dose finie du composé au bout d'un temps fini, quoique ce puisse n'être qu'une quantité inappréciable en pratique ; cette circonstance paraît s'accorder avec un grand nombre de résultats fournis par les expériences de refroidissement brusque.

II. — La même loi est applicable aux décompositions *exothermiques* lorsque la température du système peut être maintenue constante. M. Berthelot présente à ce sujet les considérations suivantes. « Toutes les fois qu'une réaction exothermi-
» que n'est point limitée par la réaction inverse, on conçoit *à priori* qu'elle doive

(1) Voici à ce sujet les considérations développées par M. Berthelot dans l'*Essai de mécanique chimique*, tome II, liv. IV, chap. III, § 2, p. 35-36. « Souvent les travaux nécessaires pour reformer un composé sont d'une nature telle, qu'il ne suffise pas d'en rapprocher les éléments pour le reconstituer..... Alors la décomposition, commencée à une certaine température, continuera jusqu'au bout à cette même température. La vitesse variera d'ailleurs suivant le nombre de chocs accomplis dans un temps donné, suivant la grandeur de la force centrifuge, enfin suivant le nombre des vibrations d'amplitude efficace, c'est-à-dire capables d'amener la dislocation de la molécule composée. Ces diverses causes de décomposition croissant avec la température, il en sera de même en général de la vitesse de la décomposition. Tel est le cas d'une décomposition sans limites. »

» tendre à devenir explosive. Il en serait même nécessairement ainsi si les corps » mis en expérience pouvaient être soustraits d'une manière absolue à l'influence » du refroidissement. Dans une telle condition, la chaleur dégagée par la réac- » tion tendrait sans cesse à élever davantage la température du système, et par » suite la vitesse de la décomposition elle-même jusqu'à ce que celle-ci prit le » caractère d'une explosion proprement dite ; mais il n'en est pas toujours ainsi, » parce que la condition d'un refroidissement nul étant impossible à remplir, » les réactions exothermiques et non limitées ne deviendront pas explosives, » toutes les fois que la chaleur dégagée dans un temps donné sera insuffisante » pour compenser les effets du refroidissement. Ces derniers effets dépendent » de la masse et de la nature des corps avec lesquels ils sont en contact, de » la quantité de chaleur fournie par la source, de l'excès de la température de » la source sur la température ambiante, etc., etc. » (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 63).

I. — La décomposition du formiate de baryte vers 260 degrés réalise ces conditions et peut être citée encore comme un exemple de la loi. En opérant sur un gramme de matière contenu dans un tube scellé de 40 centimètres cubes, il s'est produit à 260 degrés :

4	centimètres cubes de gaz	au bout de..		2 heures.	
23	—	—	—	18	—
57	—	—	—	40	—

Vers 330 degrés la vitesse de la réaction est à peu près double de ce qu'elle est vers 260 degrés (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, octobre 1869, p. 247).

II. — La décomposition de l'eau oxygénée aux températures ordinaires a de même été étudiée par M. Berthelot (*Annales de chimie et de physique*, octobre 1880, p. 161).

Une liqueur renfermant par litre 3gr,85 d'oxygène, c'est-à-dire 8gr,13 d'eau oxygénée et contenant en même temps 0gr,15 d'acide sulfurique (SO^3,HO) a été abandonnée dans un flacon à une température comprise entre 10 et 15 degrés. Voici les proportions d'oxygène actif y qu'elle renfermait après un nombre de jours t:

t —	0	2	6	9	10	14	18	27	34	38	41	54	87
y	3gr,85	3,66	3,42	3,06	3,06	2,55	2,18	1,32	0,85	0,70	0,63	0,40	0,172

La décomposition s'est faite d'abord proportionnellement au temps, et les observations du premier mois se représentent à très peu près par la formule $y = -0{,}094\,t + 3{,}85$, mais ensuite la réaction se ralentit de plus en plus : elle n'est même pas terminée au bout de deux années. De même la décomposition de l'eau oxygénée pure ou très concentrée est beaucoup plus rapide que ne l'indiquerait une simple proportionnalité avec le temps.

Tous ces faits concordent d'une manière générale avec la formule admise pour les décompositions sans limite ; elle montre en effet que la décomposition n'est proportionnelle au temps que lorsque la masse du composé ne varie pas sensiblement pendant l'intervalle considéré.

Dans le cas particulier de l'eau oxygénée, la vitesse de la décomposition varie d'une manière extraordinaire avec la nature des substances étrangères contenues dans la liqueur.

III. — L'ozone paraît se décomposer suivant une loi analogue. Un gaz sec renfermant 0 gr,053 d'ozone par litre a perdu 0gr,024 en 24 heures. Une fois réduit à 0gr,022, il s'est transformé proportionnellement au temps pendant 15 jours, ce qui l'a réduit à 0gr,004, puis l'action s'est ralentie de plus en plus. Après deux mois, tout l'ozone avait disparu (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, octobre 1880, p. 162).

88. Vitesse de destruction du sucre dans la fermentation. — (M. Dumas, *Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome III, p. 86.) Dans ses expériences sur la fermentation, M. Dumas a reconnu qu'en mettant diverses quantités de sucre en présence de poids constants d'eau et de levûre de bière, le temps nécessaire à la destruction du sucre est exactement proportionnel à sa quantité. Ce résultat s'interprête aisément. En effet, la masse active de levûre est constante : or, il est évident que chaque cellule de levûre a besoin pour sa vie régulière d'un même poids de sucre, quel que soit, au moins dans de certaines limites, l'état de dilution de la dissolution. La quantité de sucre consommé par unité de temps doit donc ici être constante et par conséquent si l'on part d'une quantité de sucre 2 fois plus grande, il faudra pour sa destruction un temps 2 fois plus long. Les conditions sont différentes de ce qui aurait lieu pour une destruction opérée par la chaleur.

CHAPITRE II

Combinaisons non limitées.

89. Principes généraux. — Considérons maintenant un corps qui, mis en présence d'un autre, se combine directement à lui d'une manière plus ou moins rapide, mais sans que la réaction inverse ait lieu; la combinaison étant directe, se fera en général avec dégagement de chaleur, mais cette quantité de chaleur sera la suite et non la cause du phénomène observé.

On peut se représenter comme expériences de ce genre : l'union d'un métal avec l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode, soit libres, soit en dissolution; l'union d'un métalloïde, tel que le phosphore, avec le chlore, le brome, l'iode, soit libres, soit en dissolution; l'union de deux gaz entre lesquels la combinaison peut devenir complète, tels que l'hydrogène et la vapeur de brome, l'hydrogène et le cyanogène vers 500 degrés, l'éthylène et l'acide chlorhydrique.

La vitesse de la réaction dépend évidemment à la fois des quantités des deux substances qui se trouvent en présence, aptes à se combiner. En général, toutes choses étant égales d'ailleurs, si l'on fait réagir une même quantité d'une substance sur 1, 2, 3...10 équivalents d'une autre, la combinaison se fera beaucoup plus vite lorsque cette dernière sera en grand excès. Ainsi, l'expérience montre que si une dissolution de brome dans le sulfure de carbone est mise en présence de phosphore rouge, la décoloration est instantanée si ce corps est en grand excès, très lente s'il n'y en a qu'une petite quantité. De même, si une dissolution de brome dans l'alcool est mise en rapport avec du zinc, la décoloration ne sera immédiate que si le métal est en grand excès.

D'après ces considérations, et beaucoup d'autres analogues, on doit admettre que: *lorsque deux corps se combinent, la quantité de composé formé dans l'unité de temps par une quantité donnée du premier corps est, toutes choses étant égales d'ailleurs, une fonction de la masse qui se trouve* EN ÉTAT DE RÉAGIR *sur lui à l'instant considéré:* dans certains cas, on peut même, comme première approximation, admettre qu'il y a simple proportionnalité entre ces deux quantités.

Distinguons tout de suite les circonstances très différentes qui se présentent pour l'application de ce principe suivant l'état physique des deux corps en présence : il faut, pour chacun de ces cas, bien préciser quelle est la masse du second corps en *état de réagir* sur le premier, ou, suivant l'expression adoptée par quelques savants étrangers, quelle est la *masse active* du second corps.

§ 1. — SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

90. Théorie générale. — Le système peut n'être pas homogène; c'est ce qui arrive lorsque l'un des corps étant solide, l'autre est liquide ou gazeux. Un grand nombre de réactions rentrent dans ce cas. On peut se représenter par exemple : un corps s'oxydant à l'air (étain, soufre); un métal ou mieux un oxyde métallique se dissolvant dans un acide; un métalloïde se combinant à un autre au sein d'un dissolvant (phosphore rouge et brome dissous dans le sulfure de carbone).

Pour déterminer la vitesse de semblables réactions, il faut se rappeler que les actions chimiques ne s'exercent qu'à de très petites distances. S'il s'agit d'un solide et d'un gaz, les masses en état de réagir l'une sur l'autre à un instant donné seront donc proportionnelles, l'une à la tension du gaz, l'autre à la surface du solide; s'il s'agit d'un liquide et d'un solide, elles seront proportionnelles l'une à la surface du solide, l'autre au poids du liquide actif contenu dans l'unité de volume. Il faudra même tenir compte, pour la vitesse de la réaction, de toutes les variations que pourront subir, par le fait même de la réaction, la grandeur et l'état de la surface.

I. — Pour préciser, considérons un métal en présence d'une dissolution acide (1), ou mieux en présence d'une dissolution de chlore ou de brome (ce qui éviterait un dégagement de gaz). Les actions chimiques ne s'exercent qu'à de très petites distances; une particule donnée de métal ne pourra donc agir que sur la portion du second corps qui se trouve dans son rayon d'activité chimique. La quantité de métal attaqué dans une minute pour chaque centimètre carré de la surface dépend donc uniquement du degré d'acidité de la dissolution en contact, c'est-à-dire du poids π d'acide réel contenu dans l'unité de volume du liquide: elle est une certaine fonction $f(\pi)$ de π : dans certains cas, et à titre de première approximation, elle pourra être regardée comme proportionnelle à π. Pour la surface libre tout entière S que présente le métal à l'action du réactif, la quantité $d\Upsilon$ dissoute dans le temps dt, sera donc dans le cas le plus général :

$$\frac{d\Upsilon}{dt} = \mathrm{B.S.}f(\pi),$$

où B est une constante dépendant de la température et des diverses autres circonstances où se produit la réaction.

Dans certains cas, notamment lorsqu'on se borne à des variations assez res-

(1) On suppose ici la couche superficielle du métal parfaitement pure et parfaitement homogène. Cette condition ne serait jamais complètement réalisée dans la pratique. En outre, le dégagement de gaz gêne le contact du liquide avec la surface métallique.

treintes, il y a proportionnalité approximative entre l'attaque du métal et le poids du réactif contenu dans l'unité du volume, et la formule se réduit à :

$$\frac{d\Upsilon}{dt} = \text{B.S.}\pi.$$

La réaction, très vive au commencement, va en diminuant d'intensité à moins qu'on ne maintienne constant le titre π du liquide dissolvant. On voit également tout l'avantage qu'il y a à multiplier les surfaces de contact pour hâter la combinaison : si un même poids de métal est disposé sous forme de lames deux fois plus minces, la réaction sera deux fois plus rapide.

On arrive à la même formule en admettant que la quantité de combinaison formée dans l'unité de temps est proportionnelle au nombre de molécules acides en contact avec la surface, mais à condition de supposer que l'action chimique s'étende en même temps jusqu'à une certaine distance λ : en effet, le nombre de molécules qui se trouvent réparties sur la longueur λ est proportionnel à $\sqrt[3]{\pi}$; le nombre de molécules qui se trouvent réparties sur la surface S est proportionnel à $S\pi^{\frac{2}{3}}$. Donc le nombre de molécules réagissantes pour toute la surface S est $S\,\pi^{\frac{2}{3}}\lambda.\pi^{\frac{1}{3}} = S.\lambda.\pi$, et l'on retrouve ainsi le résultat de tout à l'heure (M. Boguski, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 24 novembre 1876, p. 150. La même formule avait été donnée dès 1872 dans mon mémoire des *Annales de chimie et de physique*.)

II. — S'il s'agissait d'un solide mis en présence d'un gaz ou d'une vapeur, π représenterait non plus un degré de dilution, mais une tension. Si, par exemple, de l'oxygène agit sur un métal, la rapidité de l'oxydation dépend de la tension propre à l'oxygène dans l'atmosphère considérée ; elle ne dépend point immédiatement de la quantité absolue de ce gaz dans l'espace limité où se réalise l'expérience.

III. — Il est évident que la formule que nous venons d'établir peut se transformer facilement de manière à devenir une équation différentielle que l'on peut intégrer. Par exemple, considérons une plaque de métal assez étendue, dont la surface attaquable S puisse être considérée comme restant la même pendant toute la durée de l'expérience. Soit P le poids du métal ; nous le plongeons dans une dissolution contenant, sous un volume V, un poids Q d'un réactif, chlore, brome, acide, etc. Les poids P et Q des deux corps en présence vont changer à mesure que l'attaque va se produire : au temps t ils seront devenus $(P - \Upsilon)$ et $(Q - m\Upsilon)$, si m désigne le rapport pondéral suivant lequel les deux corps se combinent et que l'on peut calculer au moyen des équivalents. Le poids π du réactif contenu au temps t dans l'unité de volume du liquide sera $\frac{Q - m\Upsilon}{V}$.

L'équation est donc :

$$\frac{d(P-\Upsilon)}{dt}=B.S.f\left(\frac{Q-m\Upsilon}{V}\right).$$

Si l'on peut admettre la loi de simple proportionnalité, elle se réduira à :

$$\frac{d(P-\Upsilon)}{dt}=B.S\,\frac{Q-m\Upsilon}{V},$$

dont l'équation intégrale est :

$$\log\left(1-\frac{m\Upsilon}{Q}\right)=-\,0{,}434\;B\,\frac{S}{V}\,mt$$

91. Expériences sur la décomposition des carbonates par les acides. — (M. Boguski, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 24 novembre 1876; MM. Boguski et Kajander, même recueil, 29 janvier 1877). M Boguski, soit seul, soit associé à M. Kajander, a étudié expérimentalement la vitesse de décomposition du carbonate de chaux compact, à l'état de marbre, par les acides chlorhydrique, bromhydrique et azotique étendus. Ces réactions se font d'une manière assez régulière pour se prêter à des déterminations précises, ce qui tient probablement à ce que les sels formés sont très solubles dans l'eau et se mêlent par conséquent très vite au milieu ambiant.

Les résultats numériques obtenus s'accordent tout à fait avec la théorie précédente, en bornant la relation à une simple loi de proportionnalité. M. Boguski résume en effet ses expériences comme il suit :

La quantité d'acide carbonique dégagé par le marbre dans l'unité de temps est proportionnelle à la concentration qu'a l'acide à l'instant considéré.

L'expérience se faisait avec un morceau de marbre que l'on plongeait dans un demi-litre d'une dissolution acide, titrée par un essai alcalimétrique : la durée de la réaction était déterminée avec un chronomètre : on mesurait avec un micromètre la surface du morceau de marbre et on le pesait, après l'avoir lavé et séché, au commencement et à la fin de l'expérience.

En admettant la loi de simple proportionnalité, nous avons trouvé :

$$\frac{d(P-\Upsilon)}{dt}=BS\,\frac{Q-m\Upsilon}{V}.$$

Exprimons Υ par le poids d'acide carbonique dégagé : m sera proportionnel au rapport des équivalents de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique, soit $\frac{36,5}{22}$: on aura donc :

$$\frac{d\Upsilon}{dt}=\frac{BS}{V}\,\frac{36,5}{22}\,.\,\Upsilon,$$

d'où en intégrant et en employant les logarithmes ordinaires dont le module est 0,434 :

$$\log \Upsilon = \frac{BS}{V} \times \frac{36,5}{22} \times 0,434 \times t.$$

La loi sera vérifiée si cette formule donne une valeur constante pour l'expression $\frac{36,5}{22} \times 0,404 \times B$. Or, c'est ce que montrent les nombres suivants :

EXPÉRIENCES SUR LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION DU CARBONATE DE CHAUX PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ÉTENDU.

NUMÉRO DES EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURE		CONCENTRATION Y		DURÉE DE LA RÉACTION EN MINUTES.	QUANTITÉ D'ACIDE CARBONIQUE DÉGAGÉ.	VALEURS DE $\frac{36,5}{22} \times 0,434 \times B$ CONSTANTES D'APRÈS LA THÉORIE.
	au commencement de l'expérience.	à la fin de l'expérience.	au commencement de l'expérience.	à la fin de l'expérience.			
	degrés.	degrés.			min.	gr.	
1	21,1	21,4	7,828	6,223	5	0,967	0,0190
2	20,9	21,1	7,828	6,335	5	0,900	0,0184
3	20,5	20,7	7,828	6,433	5	0,841	0,0170
4	20,4	20,6	6,433	5,156	5	0,770	0,0192
7	20,5	20,6	7,828	5,156	10	1,606	0,0181
8	21,3	21,5	17,228	15,912	2	1,803	0,0172
9	21,6	21,8	17,228	15,876	2	1,851	0,0177
10	21,3	21,4	15,912	14,647	2	1,773	0,0179
11	21,4	21,5	15,876	14,649	2	1,681	0,0174
12	21,2	21,5	17,228	14,647	4	1,556	0,0176
13	21,5	21,7	17,228	14,649	4	1,554	0,0176
14	21,5	21,7	14,647	13,646	2	0,603	0,0153
15	21,5	21,6	14,649	13,482	2	0,678	0,0180
18	21,4	21,6	17,228	13,646	6	2,159	0,0168
19	21,2	21,5	17,228	13,482	6	2,232	0,0177
20	22,1	22,2	21,535	20,485	1	0,633	0,0178
21	22,8	23,3	21,535	19,707	2	1,149	0,0165
22	21,1	21,4	20,485	18,544	2	1,169	0,0185
24	21,4	21,6	18,544	17,425	2	0,675	0,0136
25	22,9	23,2	24,980	23,006	2	1,190	0,0178
26	22,8	23,2	24,980	22,916	2	1,244	0,0183
27	21,2	21,5	23,006	22,166	2	1,109	0,0180
28	21,2	21,5	22,916	21,150	2	1,064	0,0174
5	20,5	20,9	66,687	64,593	1	1,263	0,0138
6	21,7	22,1	66,687	64,497	1	1,322	0,0145

La concentration inscrite dans le tableau ci-dessus a été calculée d'après la formule

$$Y = V.D. \frac{1}{M} \cdot \frac{p}{100},$$

où V est le volume de la dissolution acide employée,
D le poids spécifique de cette dissolution,
p la teneur pour 100 de cette dissolution par rapport à l'acide réel,
M le poids moléculaire (notation atomique) de cet acide réel.
Le volume de dissolution acide employé était de un demi-litre environ.
La surface des plaques de marbre était d'environ 6500 millimètres carrés.

Avec l'acide chlorhydrique la moyenne de 53 expériences a donné :

$$\frac{36,5}{22} \times 0,434 \times B = 0,01765,$$

d'où pour le coefficient B la valeur :

$$B = 0,0444.$$

Avec l'acide bromhydrique, on a obtenu de même :

$$\frac{81}{22} \times 0,434 \times B = 0,0185.$$

Avec l'acide azotique :

$$\frac{63}{22} \times 0,434 \times B = 0,0175.$$

Il en résulterait que le coefficient B est à peu près inversement proportionnel à l'équivalent de l'acide employé.

92. Expériences relatives à la réaction des acides étendus sur les métaux. — (MM. Guldberg et Waage, p. 20 des *Etudes sur les affinités chimiques*, publiées à Christiania en 1867, chez Brogger et Christie, comme programme de l'Université pour le 1er semestre de 1867; M. Crace Calvert, quelques expériences du même genre, mais faites à un autre point de vue.) MM. Guldberg et Waage ont publié de nombreuses déterminations sur la vitesse de la réaction entre les métaux et les acides étendus qui dégagent de l'hydrogène. On rencontre dans ces expériences de nombreuses difficultés qui ont été signalées également par M. Boguski : la principale est la variation de la surface du métal qui n'est pas homogène : « La surface augmente par l'action de l'acide, qui » en attaque d'abord les points les moins purs et produit ainsi une surface percée » de trous; mais ensuite la surface atteint son maximum, parce que la masse » du métal diminue continuellement et enfin la masse s'approche de zéro et » la surface décroît rapidement jusqu'à zéro. En même temps que le métal disparaît, un sel se produit et reste dans la solution. La présence de ce sel semble » généralement ralentir la vitesse. Quand ce sel est peu soluble, il produit » une action mécanique en recouvrant le métal (1). Cette action peut devenir » assez grande pour empêcher même celle de l'acide, comme on le voit pour » l'acide sulfurique concentré et le zinc ou le fer. Mais, à mesure que le sel se

(1) Il faudrait, à mon avis, dans les expériences de ce genre, produire une agitation continuelle pour éliminer toutes les influences en quelque sorte mécaniques.

» produit, le titre de l'acide diminue et la vitesse décroît..... En se servant » d'acides dilués et de quantités d'acides assez grandes, on diminue ces deux » perturbations.... »

Malgré ces difficultés, quand on tient compte par le calcul de la variation continuelle que subit la surface par le fait même de la réaction, on constate d'après MM. Guldberg et Waage une concordance générale assez grande avec les indications de la théorie.

La vitesse s'accroît rapidement avec la température.

« La présence d'un corps étranger exerce une influence remarquable. Il y a des » corps qui favorisent la réaction; il y en a d'autres qui la ralentissent, et ces corps » restent inaltérés pendant toute la réaction. L'action d'un mélange de deux » acides est généralement plus intense que l'action d'un acide seul, et la vitesse » est plus grande que la somme des vitesses produites par chacun des acides. »

Il y a sans doute, dans ces influences diverses, tout un champ d'études nouvelles où la voie est encore à peine indiquée aujourd'hui.

93. Expériences sur le déplacement des métaux les uns par les autres dans les dissolutions salines. — (MM. Gladstone et Tribe, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XVI, p. 217; *Proceedings of the Royal Society*, tome XIX, p. 498; *Journal of the Chemical Society*, tome IX, p. 1123; *Chemical News*, tome XXIV, p. 4 et 63.) On sait que conformément à la loi de Richter, les métaux peuvent se déplacer dans les dissolutions salines : l'action est plus ou moins rapide suivant la concentration des dissolutions.

MM. Gladstone et Tribe ont reconnu qu'en faisant agir une lame de cuivre sur l'azotate d'argent, si l'on double la concentration, on triple la quantité du cuivre qui est dissous dans un temps donné. Cette même loi a été observée pour l'action :

Du zinc sur le chlorure de cuivre et le sulfate de cuivre;

Du zinc sur l'azotate de plomb;

Du fer sur le sulfate de cuivre.

Appelons y le poids de métal dissous, x la concentration de la dissolution, c'est-à-dire la quantité de métal contenu dans un litre. Il y aura, d'après les observations précédentes, correspondance entre les quantités suivantes :

$$\begin{matrix} x & 2x & 4x & 8x\ldots\ldots & 2^n\,x = X \\ y & 3y & 9y & 27y\ldots\ldots & 3^n.y = \Upsilon \end{matrix}$$

nsi les quantités Υ et X sont les termes de deux progressions géométriques croissantes, d'où l'on déduit :

$$n \log 2 = \frac{X}{x} \qquad n \log 3 = \frac{\Upsilon}{y}.$$

Si donc K est une constante, la relation entre Υ et X est :

$$\Upsilon = K.X^{\frac{og\ 3}{\log 2}}$$

ou en effectuant :

$$\Upsilon = K . X^{1,585}.$$

Cette loi est absolument semblable à celle à laquelle M. Schlœsing est arrivé pour la dissociation du bicarbonate de chaux (voir 1re partie, n° 39). Elle offre un exemple d'une réaction que l'on peut assimiler à une combinaison illimitée et où la fonction qui exprime la vitesse de la combinaison ne se réduit pas à une simple loi de proportionnalité : on voit que c'est ici une fonction exponentielle.

94. Substitution du brome dans les acides organiques de la série grasse. — (MM. Hell et Mühlhaüser, *Bulletin de la Société chimique*, année 1880, tome XXXIV, p. 94; MM. Hell et Urech, *Bulletin de la Société chimique*, année 1881, tome XXXV, p. 380, et *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, tome XIII, p. 531-541.) Nous signalons ces recherches surtout parce que les auteurs pensent qu'elles pourront s'appliquer un jour à la distinction des acides normaux et des acides non normaux.

95. Vitesse d'absorption du chlore par la chaux dans la fabrication du chlorure de chaux. — (M. Hurter, *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, octobre 1878.) Les considérations théoriques développées à ce sujet par M. Hurter, reviennent à admettre, conformément à la théorie générale donnée plus haut, que la quantité de chlore absorbée dans l'unité de temps est proportionnelle à la tension du chlore qui se trouve mis en rapport avec la chaux. L'expérience a vérifié la loi numérique à laquelle on est ainsi conduit.

96. Expériences sur la décomposition du chlorhydrate de térébenthène par l'eau. — (M. Riban, *Annales de chimie et de physique*, année 1875, tome VI, p. 77.) En faisant réagir à 100 degrés le chlorhydrate de térébenthène sur un grand excès d'eau (25 grammes d'eau pour 1 gramme de chlorhydrate), on observe une décomposition très lente. Soient t la durée de l'expérience et q les quantités d'acide chorhydrique éliminées. Lorsqu'on se borne, comme l'a fait M. Riban, à l'étude d'une décomposition peu avancée, n'éliminant pas plus de 6 pour 100 de l'acide chlorhydrique, on a :

$$q = 0{,}000813\ t.$$

Ce résultat est conforme à la théorie générale : $\frac{dq}{dt}$ est ici constant parce que les corps qui tendent à réagir, eau et acide chlorhydrique à l'état de chlorhydrate, restent en quantités sensiblement constantes dans les limites auxquelles l'expérience a été restreinte.

§ 2. — SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

97. Considérons maintenant le cas où les deux corps en réaction forment un système homogène, par exemple tout entier liquide ou tout entier gazeux. Les deux corps actifs peuvent y être plus ou moins condensés, suivant la pression à laquelle les gaz sont soumis ou suivant le degré de dilution des liquides réagissants s'ils sont disséminés dans un dissolvant inerte. Pour fixer les idées, nous supposerons que ce soient deux gaz qui réagissent l'un sur l'autre.

98. Théorie générale. — Nous considérerons dans tout ce qui suit le système de deux corps seulement sous l'unité de volume. L'expérience montre que lorsqu'on détermine des réactions lentes dans des espaces dont les volumes varient, les quantités absolues des corps transformés pendant un temps donné sont proportionnelles aux volumes employés. En effet, il est évident que tout dépend ici du degré de rapprochement ou d'éloignement des molécules. Or, si p est le poids d'un gaz contenu dans un volume de 1 litre, la distance des molécules entre elles est proportionnelle à $\sqrt[3]{p}$.

Soient N et N′ le nombre de molécules de chaque gaz (1) contenues dans un espace clos de 1 litre, porté tout entier à une même température qui est maintenue constante. Les corps peuvent être ou non en proportions atomiques. La quantité de combinaison produite dans un temps donné dépendra d'abord de la pression des deux gaz, c'est-à-dire du rapprochement de leurs molécules, et ensuite de l'excès de l'un des gaz par rapport à l'autre. Si l'on considère un nombre donné d'atomes du premier gaz, ayant par exemple un poids de 1 milligramme, il entrera en combinaison dans un temps donné une portion de ce gaz d'autant plus grande qu'il trouvera autour de lui, à sa disposition, dans son rayon d'activité chimique, un plus grand nombre d'atomes du second gaz : la portion du premier gaz passée à l'état de combinaison est donc proportionnelle à une certaine fonction $\varphi(N')$ de la densité du second gaz, ou, ce qui revient au même, du nombre de molécules contenues dans un litre. Réciproquement, si l'on considère un même nombre d'atomes du second gaz, il en entrera en combinaison dans un temps donné une portion d'autant plus grande qu'ils trouveront à leur disposition, dans leur rayon d'activité chimique, un plus grand nombre d'atomes du premier gaz. La portion du second gaz passée à l'état de combinaison, est donc proportionnelle à une certaine fonction $f(N)$ de la densité du premier gaz ou ce qui revient au même, du poids contenu dans un litre. Il résulte de là que le poids dy de combinaison formée dans le temps dt peut s'exprimer par la formule :

$$\frac{dy}{dt} = b.f(N).\varphi(N'). \qquad (1)$$

(1) Si p et p' sont les poids absolus des deux corps actuellement à l'état de liberté, e et e' les équivalents, on peut poser, dans le cas d'une combinaison à équivalents égaux :

$$N = \frac{p}{e} \qquad N' = \frac{p'}{e'}.$$

b est une constante, fonction de la température ; f et φ diminuent continuellement de grandeur, à mesure que la réaction s'effectue et que la quantité de composé déjà formé augmente.

Dans l'état actuel de la chimie, c'est à l'expérience plutôt qu'à la théorie qu'il appartient de déterminer les fonctions f et φ de la formule précédente, mais en fait, le calcul peut être simplifié de différentes manières.

I. — D'abord, lorsqu'il s'agit de gaz qui se combinent à volumes égaux, ou en d'autres termes de corps ayant la même atomicité, on peut admettre, sauf à le vérifier par l'expérience, que les fonctions f et φ sont identiques. Cela revient à dire qu'il y a symétrie entre les effets produits par l'excès soit de l'un des corps, soit de l'autre. La formule se réduit alors à :

$$\frac{dy}{dt} = b.f(N).f(N'). \qquad (2)$$

II. — S'il s'agit de gaz ne se combinant pas à volumes égaux, la même symétrie n'existe plus : on doit alors garder deux fonctions différentes. Mais on peut, même dans ce cas, au moyen de considérations très plausibles, introduire une nouvelle simplification. Supposons, par exemple, que les deux gaz se combinent à raison de un volume du premier pour deux volumes du second, ce qui aurait lieu pour l'acide carbonique et l'ammoniac. Admettons que dans cette réaction, il se forme d'abord une première combinaison éphémère et instable, renfermant un volume du premier gaz pour un volume seulement du second ; dans le temps dt, la quantité ainsi combinée provisoirement sera d'après les formules précédentes proportionnelle à $b.f(N).f(N')$. Appliquons maintenant le même raisonnement à l'union de cette combinaison transitoire avec un nouveau volume du second corps, ce qui donnera la combinaison définitive ; la quantité formée dans le temps dt pourra être considérée comme proportionnelle, d'un côté à $f(N')$, de l'autre à $f[b.f(N).f(N']$; on aura donc :

$$\frac{dy}{dt} = b'f(N').f[bf(N).f(N')]. \qquad (3)$$

III. — Si l'on suppose que la fonction f se réduise à une simple relation de proportionnalité, on aura pour le cas de deux gaz se combinant à volumes égaux :

$$\frac{dy}{dt} = b.N.N'. \qquad (4)$$

Cette formule simple suffit pour certaines études préliminaires relatives à la dissociation (1). C'est elle que j'avais adoptée en proposant pour la première fois

(1) MM. Gulberg et Waage avaient déjà étudié ces mêmes questions de deux manières différentes (*Les Mondes*, année 1864, tome V, p. 107 et 627 : *Etudes sur les affinités chimiques*, publiées en 1867 en français à Christiania, chez Brogger et Christie, comme programme de l'Université pour le premier semestre de 1867). Seulement ce n'est qu'en 1879 qu'ils ont appliqué ces formules à l'étude de la dissociation.

cette théorie (*Annales de chimie et de physique*, année 1872, tome XXVII, p. 294, 295, 298, 308).

Dans le cas de deux gaz se combinant à raison de un volume du premier pour deux volumes du second, la même simplification conduit à la formule :

$$\frac{dy}{dt} = b\mathrm{N}\mathrm{N}'^2. \qquad (5)$$

IV. — Mais le plus souvent, il faut prendre une formule plus compliquée pour représenter tout l'ensemble du phénomène. Nous choisissons (1) comme assez commode pour les calculs, une fonction exponentielle en posant $f(\mathrm{N})=\mathrm{N}^\beta$ et alors, dans le cas d'une combinaison de deux gaz à volumes égaux, la formule devient (2) :

$$\frac{dy}{dt} = b.\mathrm{N}^\beta.\mathrm{N}'^\beta, \qquad (6)$$

et dans le cas d'une combinaison à raison de un volume d'un gaz pour deux volumes de l'autre :

$$\frac{dy}{dt} = b.\mathrm{N}.^\beta\ \mathrm{N}'^{2\beta}. \qquad (7)$$

La constante β doit être déterminée pour chaque cas particulier.

Dans ces formules (2), les nombres des molécules N et N' à l'état de liberté changent à chaque instant à mesure que les gaz entrent en combinaison, mais on arrive au moyen de transformations algébriques à une équation différentielle que l'on peut chercher à intégrer. Soient N_0 et N'_0 les nombres de molécules libres à l'origine du temps ; soit y le nombre de molécules du composé formé au bout du temps t.

S'il s'agit d'une combinaison formée avec des volumes égaux des deux gaz, on aura :

$$\frac{dy}{dt} = b(\mathrm{N}_0-y)^\beta(\mathrm{N}'_0-y)^\beta.$$

Dans le cas où l'on prend les deux corps en proportions atomiques, on a simplement :

$$\frac{dy}{dt} = b(\mathrm{N}_0-y)^{2\beta}.$$

(1) Cette forme exponentielle que nous choisissons paraît justifiée, au point de vue de la nature même du phénomène, par les expériences de MM. Gladstone et Tribe sur le déplacement des métaux les uns par les autres dans les dissolutions salines (voir n° 93) : elle l'est aussi par les expériences de M. Schlœsing, relatives à la formation limitée du bicarbonate de chaux par l'acide carbonique et le carbonate neutre de chaux (voir 1re partie, n° 39).

(2) On peut évidemment dans ces formules remplacer les nombres de molécules libres N et N' par les poids absolus en changeant la valeur de la constante.

On pourrait facilement, au lieu d'exprimer les quantités des corps par le nombre des molécules, les exprimer par leurs poids absolus.

99. Théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules. — La même question peut être traitée d'une manière plus précise en déterminant la probabilité de rencontre des atomes gazeux qui tendent à se combiner, mais à la condition de se borner au cas où ces atomes sont suffisamment éloignés les uns des autres.

Je fonderai ce calcul sur les principes adoptés par M. Clausius pour évaluer les longueurs moyennes des chemins parcourus par les molécules dans le mouvement constitutif des corps gazeux (*Annales de Poggendorff*, tome CV, octobre 1858; *Théorie mécanique de la chaleur*, par Clausius, traduction française de Folie, tome II, p. 217 à 234). M. Joulin a fait le premier une application de cette méthode à une question d'ordre chimique (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, année 1873, tome XXX, p. 284); je suivrai exactement la même marche.

Soient A et A' deux gaz qui tendent à se combiner *à volumes égaux*, N et N' le nombre des molécules libres de ces deux gaz contenues à un moment donné dans l'unité de volume; soient λ et λ' les distances moyennes des deux genres de molécules, c'est-à-dire le côté des cubes aux sommets desquels on peut les supposer réparties; on a :

$$N\lambda^3 = N'\lambda'^3 = 1. \qquad (1)$$

Nous supposerons avec M. Clausius que les molécules des deux gaz se meuvent en ligne droite avec des vitesses respectivement égales à v et v'. Nous appellerons ρ le rayon d'*activité chimique* des deux corps; en d'autres termes, imaginons autour du centre de gravité de chaque molécule une sphère d'un rayon ρ et supposons que les molécules hétérogènes se combinent lorsque leurs centres de gravité s'approchent à une distance plus petite que 2ρ. Nous considérons exclusivement le cas où l'affinité chimique ne serait sensible qu'à de faibles distances des molécules, c'est-à-dire où ρ serait petit par rapport à λ, ce qu'on peut toujours réaliser en prenant une pression suffisamment faible.

Clausius a montré que l'on peut considérer les molécules du premier gaz A comme en repos, à condition de supposer les molécules de A' animées d'une vitesse $u = v + \frac{1}{3}\frac{v'^2}{v}$ si $v' < v$ et $u = v' + \frac{1}{3}\frac{v^2}{v'^2}$ si $v' > v$ (Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française de Folie, tome II, p. 224, en note). Il a calculé la probabilité pour qu'une molécule A' pénètre dans la sphère d'activité des molécules A (1), en traversant l'espace compris entre deux plans

(1) Rappelons quel est le principe de ce calcul (Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur, traduction française de Folie*, tome II, p. 227 et 228).

Considérons une partie d'une couche très mince d'épaisseur S correspondant à l'unité de surface des plans parallèles qui limitent cette couche; le volume de cette partie de couche sera aussi représenté par S. Si l'on désigne par N le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, il y aura NS molécules dans cette partie de la couche. Imaginons que les centres de gravité de ces molécules soient transportés dans le plan parallèle; les grands cercles de

parallèles écartés d'une très petite distance S ; dans ce parcours S, cette probabilité est $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$ S.

Ceci posé, cherchons à évaluer les quantités des deux gaz qui se combinent pendant le temps dt. Si nous considérons une seule molécule de A', elle parcourt alors l'espace udt ; la probabilité qu'elle pénètre pendant ce trajet dans la sphère d'action des molécules A est, d'après ce que nous venons de dire, $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3} u\, dt$.

Parmi les N' molécules du corps A', le nombre de celles qui se combinent est donc :

$$N' \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3} u\, dt \quad \text{ou d'après la relation (1)} \quad NN' \pi\rho^2 u\, dt.$$

On peut donc écrire pour le nombre $-dN = -dN'$ de molécules combinées dans le temps dt l'expression

$$dN = dN' = -NN' \pi\rho^2 u\, dt.$$

Soit dy le nombre de molécules du composé formé dans le temps dt pour l'unité de volume : comme $dy = -dN = -dN'$, l'équation peut s'écrire :

$$\frac{dy}{dt} = \pi\rho^2 u . NN' \qquad (2)$$

ou en réunissant tous les termes constants en un seul K :

$$\frac{dy}{dt} = K.N.N'. \qquad (3)$$

L'équation obtenue est exactement la même que celle à laquelle nous sommes arrivés plus haut (nº 98) par des considérations toutes différentes, en supposant que dans cette dernière $\beta = 1$.

On conçoit aisément que même dans le cas où ρ est, comme nous l'avons expressément supposé, très petit par rapport à λ, le calcul qui vient d'être développé ne soit lui-même qu'approximatif. Sans entrer dans le détail de toutes les circonstances perturbatrices, remarquons seulement que nous avons admis que les molécules A et A' se combinent nécessairement lorsque leurs centres de gravité s'approchent à une distance plus petite qu'une certaine longueur con-

leurs sphères d'action y occuperont la surface représentée par le produit $\pi\rho^2$NS. Comme $N\lambda^3 = 1$, cette expression équivaut à $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$ S.

On voit que ce raisonnement suppose que les grands cercles suivant lesquels les sphères d'action coupent le plan considéré, ne se recouvrent pas les uns les autres, et soient même assez éloignés entre eux. Il faut donc qu'on ait λ plus petit que 2ρ.

Pour $\lambda = 2\rho$, les cercles se touchent. Pour $\lambda = \rho$ et $\lambda < \rho$, ils se recouvrent complètement sans qu'il y ait d'espace vide entre eux.

stante ρ; or, en réalité, A′ peut échapper à la combinaison avec A lorsque sa trajectoire passe trop loin du centre de gravité de A et que A, par suite du mouvement oscillatoire dû à la chaleur, se trouve momentanément trop éloigné de sa position d'équilibre.

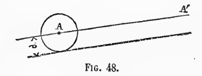


Fig. 48.

D'après cela, les écarts de notre formule doivent varier avec la température; quand elle augmente, la vitesse des atomes augmente, il faut alors une force plus grande pour les retenir quand ils passent à une même distance de l'atome d'une autre nature qui les attire. On voit donc que si nous corrigeons en quelque sorte la formule obtenue en la mettant sous la forme $\frac{dy}{dt} = \mathrm{KN}^{\beta}\mathrm{N}'^{\beta}$, l'exposant β devra diminuer quand la température augmentera.

Quoi qu'il en soit, ce mode de calcul a l'avantage de permettre de prendre une idée des variations de la vitesse de combinaison lorsqu'on change soit la température, soit la pression.

Pour cela, transformons d'abord la formule (3) de manière à y faire entrer les poids absolus de chacun des corps réagissants.

Soient p, p' et q, les poids absolus des deux gaz libres et de leur combinaison contenus dans un volume de 1 litre; soient a et a' leurs poids atomiques; soient n, n' et ν les nombres de molécules contenus dans les poids a, a' et $a + a'$; ces nombres de molécules n, n' et ν sont égaux en général, en admettant l'hypothèse d'Avogrado et d'Ampère; on aura donc :

$$\mathrm{N} = n.\frac{p}{a} \qquad \mathrm{N}' = n.\frac{p'}{a'} \qquad dy = n\frac{dq}{a+a'}.$$

En remplaçant N, N′ et dy par leurs valeurs dans l'équation [2] on a :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{a+a'}{aa'}\, n.\pi\rho^2 u.pp'. \tag{4}$$

ou si l'on réunit tous les termes constants en un seul k:

$$\frac{dq}{dt} = kpp'. \tag{5}$$

1° Pour apprécier l'*influence de la pression*, remarquons que, d'après la théorie de Clausius adoptée dans tous ces calculs, la pression d'un gaz est due uniquement aux chocs des molécules contre les parois et que les vitesses de translation de ces molé-

cules restent les mêmes, pour une température constante, quelle que soit la pression. Reprenons donc l'équation (4):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{a + a'}{aa'} n\pi\rho^2 u.pp'.$$

Tout y est constant, sauf p et p', qui sont les poids des deux gaz sous l'unité de volume. Si, dans différentes expériences, on maintient les proportions de ces deux éléments en changeant la pression P, le produit pp' est proportionnel à P^2; on voit qu'alors la vitesse de la combinaison, c'est-à-dire *la quantité de composé formée dans l'unité de temps variera proportionnellement au carré de la pression.* Ce résultat est d'accord avec les expériences, si nombreuses en chimie organique, où l'on accélère les réactions en opérant en tubes scellés.

2° Pour apprécier l'*influence de la température,* reprenons l'équation

$$\frac{dq}{dt} = \frac{a + a'}{aa'} n\pi\rho^2 u.pp'.$$

Rappelons que la vitesse u, attribuée aux molécules du corps A' en supposant celles de A immobiles, est liée aux vitesses réelles v et v' des molécules des deux corps (v' étant plus petit que v) par la formule :

$$u = v + \frac{1}{3}\frac{v'^2}{v},$$

d'où :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{a + a'}{aa'} n\pi\rho^2\left(v + \frac{1}{3}\frac{v'^2}{v}\right)pp'.$$

Dans cette formule, quels sont les termes qui varient avec la température ?

Avant tout, la vitesse v ou v' des molécules gazeuses que M. Clausius a reliée à la température absolue T et à la densité d ou d' des gaz par rapport à l'air au moyen d'une formule bien connue (voir Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française par Folie, tome II, p. 213, et Briot, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 173) :

$$v = 485\sqrt{\frac{T}{273\,d}}, \qquad v' = 485\sqrt{\frac{T}{273\,d'}}.$$

En second lieu, le rayon d'activité chimique ρ de chaque molécule doit varier, même si l'on suppose que la force chimique d'attraction reste constante quelle que soit la température : en effet, la vitesse relative u des molécules augmente avec la température, c'est-à-dire que si l'on suppose A immobile, A' doit être considéré comme ayant une vitesse d'autant plus grande que la température est plus grande; dès lors, quand A' passera dans le voisinage de A, il ne faudra plus la même distance pour l'arrêter dans sa course. D'un autre côté, les mouvements vibratoires propres à chaque molécule gazeuse changent avec la température, et pour leur longueur d'oscillation, et pour leur vitesse. Toutes ces influences complexes paraissant difficiles à évaluer, nous négligerons les variations de ρ avec la température.

Enfin p et p' varient avec la température si l'on opère à pression constante, mais ils en sont indépendants si l'on opère à pression variable, c'est-à-dire si, ayant intro-

duit les poids p et p' dans un vase clos de un litre à la température de 0°, on le porte, sans l'ouvrir, à des températures de plus en plus élevées.

D'après ces considérations, ne nous arrêtons que sur les variations de v et v' avec la température. En substituant dans l'équation générale à v et v' les valeurs données plus haut, il vient :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{a + a'}{aa'} n\pi\rho^2 . pp' \frac{485}{\sqrt{273}} \sqrt{\mathrm{T}} \left(\frac{1}{\sqrt{d}} + \frac{1}{3} \frac{\sqrt{d}}{d'} \right)$$
$$= \frac{485}{\sqrt{273}} \frac{a + a'}{aa'} n\pi\rho^2 . pp' \sqrt{\mathrm{T}} . \sqrt{d} \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{3} \frac{1}{d'} \right).$$

Soit θ la température comptée à partir de 0° : elle est liée à la température absolue T par la relation $\mathrm{T} = 273 + \theta$. On a donc :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{485}{\sqrt{273}} \frac{a + a'}{aa'} n\pi\rho^2 . \sqrt{d} \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{3} \frac{1}{d'} \right) pp' \sqrt{273 + \theta}.$$

A. Cette formule indique immédiatement l'influence de la température lorsqu'on opère en vase clos, c'est-à-dire à *pression variable*, les poids p' et p restant constants.

En effectuant le calcul de $\sqrt{273 + \theta}$, on trouve les valeurs suivantes pour différentes températures :

Températures θ comptées à partir de 0°.	Valeurs absolues de $\sqrt{273 + \theta}$.	Valeurs de $\frac{dq}{dt}$ en prenant pour unité la valeur à la températur de 0°.
0°	16,52	1,000
200	21,75	1,316
400	25,96	1,570
600	29,55	1,788
800	32,76	1,982
1000	35,68	2,160

B. Certaines expériences peuvent être conduites à pression constante. Supposons, par exemple, qu'on étudie à différentes températures la réaction de deux gaz pris dans des proportions données et placés dans un ballon en libre communication avec l'atmosphère, comme dans la détermination des densités de vapeur par le procédé de M. Dumas. Soient p_0 et p'_0 les poids des deux gaz à la température de 0°; à la température de θ°, ils seront $\frac{p_0}{1 + \alpha\theta}$ et $\frac{p'_0}{1 + \alpha\theta}$. Calculons pour différentes températures la fraction de combinaison rapportée à l'unité de poids. On aura :

$$\frac{d\frac{q}{p}}{dt} = \frac{485}{\sqrt{273}} \frac{a + a'}{a} n\pi\rho^2 \sqrt{d} \frac{d}{1} \left(+ \frac{1}{3} \frac{1}{d'} \right) p'_0 \frac{\sqrt{273 + \theta}}{1 + \alpha\theta}.$$

En calculant $\frac{\sqrt{273 + \theta}}{1 + \alpha\theta}$ qui est égal à $\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha\theta}}$ puisque $\alpha = \frac{1}{273}$, on trouve

que la fraction de combinaison ainsi évaluée à pression constante va en diminuant d'une manière continue quand la température augmente :

Températures θ comptées à partir de 0°.	Valeurs absolues de $\frac{\sqrt{273+\theta}}{1+\alpha\theta}$	Valeurs de $\left(\frac{d\frac{q}{p}}{dt}\right)$ en prenant pour unité la valeur à la température de 0°.
—	—	—
0°	16,52	1,000
200	12,54	0,759
400	10,51	0,637
600	9,23	0,558
800	8,32	0,504
1000	7,64	0,462

D'après ces deux tableaux, on voit que, suivant la manière dont l'expérience est conduite, à volume constant ou à pression constante, on obtient des résultats inverses, qui pourraient faire conclure, les uns que l'affinité augmente, les autres qu'elle diminue, lorsque la température s'élève.

100. Conclusion : deux cas à distinguer pour la vitesse de la combinaison suivant la pression. — La discussion qui vient d'être développée montre que suivant la grandeur de la pression, la vitesse de combinaison des corps gazeux peut être soumise à deux lois distinctes qui régissent le phénomène, l'une au-dessus, l'autre au-dessous d'une certaine limite. Cette limite dépend de la distance à laquelle s'exerce l'action chimique : elle est précisée par le rapport entre l'intervalle λ des molécules des deux gaz et le rayon ρ d'activité chimique.

I. — A de faibles pressions, les molécules hétérogènes sont tellement écartées les unes des autres, que les deux qui sont les plus voisines n'exercent plus directement d'action chimique l'une sur l'autre. Il faut que par la diffusion, par le mouvement propre aux gaz, la distribution moyenne du système se trouve changée et que certaines molécules soient amenées assez près les unes des autres pour pouvoir se combiner. On peut alors préciser, comme première approximation, la loi mathématique du phénomène : quand les gaz sont en proportions atomiques, la vitesse de combinaison croît proportionnellement au carré de la pression.

II. — A de fortes pressions, les molécules sont assez rapprochées pour que celles qui sont les plus voisines agissent directement l'une sur l'autre : la combinaison se fait alors avec une extrême rapidité, plus ou moins grande encore suivant la pression : d'ailleurs, dès qu'il y a une certaine quantité de composé formé, sa présence doit retarder les progrès de la réaction parce que les atomes, qui se précipitent les uns sur les autres, rencontrent en route les molécules du composé déjà formé qui peuvent s'opposer à leur passage. Mais on ne voit pas comment on peut, sans le secours de l'expérience, préciser la loi du phénomène :

on ne peut même pas dire si cette loi est continue à mesure que la pression augmente (1).

Du reste, dans ce cas, la chaleur dégagée par la réaction dans un temps donné doit être très grande et par conséquent il doit être difficile que la température puisse être maintenue constante ainsi que le supposent nos considérations théoriques.

Comme on ne connaît pas la distance à laquelle s'exerce l'action chimique, il est évidemment impossible de déterminer *à priori* la pression qui fait le partage entre les deux phases du phénomène. On devine seulement que lorsqu'il s'agira d'affinités très énergiques, c'est-à-dire de combinaisons réalisées avec un très grand dégagement de chaleur, il faudra descendre à de très faibles pressions pour retrouver la loi fondée simplement sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses. Cette loi pourra au contraire s'observer dès les pressions ordinaires lorsqu'il s'agit d'affinités peu énergiques ; c'est le cas de la plupart des corps qui se prêtent facilement aux déterminations numériques dans les conditions exigées par la théorie, c'est-à-dire en maintenant la température constante malgré les phénomènes thermiques qui accompagnent la réaction.

Il résulte également de cette discussion qu'en toute rigueur nous n'avons pas le droit de réunir en une seule formule l'ensemble des phénomènes que l'on observerait pour des pressions indéfiniment croissantes à partir de zéro. Si nous essayons de le faire, comme dans ce qui va suivre, nous reconnaîtrons par la comparaison avec l'expérience quelle est la situation du système par rapport à la limite qui sépare les deux phases distinctes du phénomène : à des pressions suffisamment faibles, nous devrons retrouver la loi à laquelle nous a conduits le calcul fondé sur la probabilité de rencontres des molécules.

101. Théorie de MM. Vernon Harcourt et William Esson. — *Philosophical Transactions of the royal Society of London*, année 1866, tome CLVI, 1re partie, p. 193). MM. Vernon Harcourt et William Esson, à propos d'expériences très détaillées sur la réaction de l'acide oxalique et de l'acide permanganique, ont présenté une théorie qui concorde d'une manière générale avec la précédente ; nous en donnons la traduction littérale.

I. — « Le cas le plus simple d'une transformation chimique a lieu dans un système où une seule substance subit cette transformation en présence d'une

(1) C'est probablement à cette phase du phénomène qu'appartient la réaction du chlore sur l'hydrogène sous l'influence de la lumière, pour laquelle MM. Bunsen et Roscoe ont étudié avec tant de soin l'*induction photochimique*, c'est-à-dire la quantité de combinaison formée dans l'unité de temps (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, tome LV ; *Annales de Poggendorff*, année 1857 ; *Philosophical transactions*, années 1857, 1859, 1863). On opérait à la pression ordinaire : l'action du chlore sur l'hydrogène, étant très énergique, doit alors se faire sentir à des distances au moins aussi grandes que l'intervalle moléculaire. Dans le même travail, MM. Bunsen et Roscoe ont montré combien pour ce cas spécial la combinaison est retardée par les moindres quantités de gaz étrangers.

C'est peut-être aussi à cette circonstance que sont dues les lois de discontinuité observées dans certaines réactions opérées sous l'influence de l'étincelle électrique (voir Ire partie, nos 41 et 46).

quantité constante d'autres substances et à une température constante. En pratique, on réalise cette condition d'avoir une quantité constante des autres substances en les prenant en grand excès....

» Il a été trouvé par expérience que le résidu y de la substance qui subit une transformation dans un système de ce genre est relié avec le temps x pendant lequel la transformation se réalisait par l'équation suivante :

$$y = ae^{-\alpha x}, \tag{1}$$

a étant la quantité de la substance dans le système au commencement de la transformation et α une constante. En différentiant, nous avons :

$$\frac{dy}{dx} = -\alpha y. \tag{2}$$

$\frac{dy}{dx}$ est la proportion de substance qui disparaît dans l'unité de temps, au temps x, quand y est la quantité de substance présente dans le système ; l'équation (2) exprime donc cette loi que la *vitesse de la transformation chimique est directement proportionnelle à la quantité de substance qui subit une transformation.*

» La constante α exprime la fraction de la substance qui est transformée dans l'unité de temps ; cette fraction dépend des autres éléments du système, et de ses conditions physiques, telles que sa température, sa densité, etc.

II. — » Prenons maintenant le cas où la transformation chimique consiste dans la réaction de deux corps, dont aucun des deux n'est présent dans le système en grand excès. Nous nous baserons sur la loi générale de la marche de l'action chimique déduite des expériences où l'invariabilité de tous les éléments, excepté un, a été réalisée en les prenant en excès.

» Dès lors, puisque la vitesse de la transformation de chaque corps est proportionnelle à sa quantité quand celle de l'autre corps reste constante, il s'ensuit que la vitesse de la transformation est proportionnelle au produit de ces quantités quand toutes deux varient. Soient a et b les nombres d'équivalents des corps présents dans le système au commencement de la réaction, soit z le nombre d'équivalents de chacun d'eux, qui a disparu durant le temps x ; alors $(a-z)$, $(b-z)$ sont les nombres d'équivalents restant à la fin de ce temps ; on a donc (1) l'équation

$$\frac{dz}{dx} = n(a-z)(b-z), \tag{3}$$

dont la solution est :

$$\log\left(1-\frac{z}{a}\right) - \left(\log 1 - \frac{z}{b}\right) = n(a-b)x. \tag{4}$$

(1) La loi ainsi formulée est identique à celle que nous avons énoncée plus haut (n° 98), pour les combinaisons illimitées dans les systèmes homogènes.

» Quand les corps existent à l'origine du temps en quantités équivalentes, on a $a=b$ et l'équation (3) devient :

$$\frac{dz}{dx} = n(a-z)^2, \tag{5}$$

dont la solution est

$$z = a\frac{nax}{nax+1}. \tag{6}$$

» L'équation reliant le résidu y avec le temps x est dans ce cas :

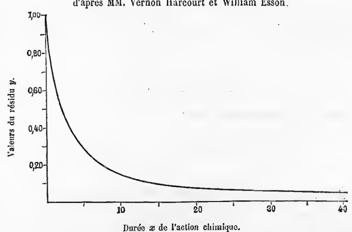
$$y = \frac{a}{nax+1} \tag{7}$$

et si au commencement de la réaction les substances se trouvaient en quantités infiniment grandes,

$$y = \frac{1}{nx}.$$

» La courbe ci-dessous qui exprime la réaction des deux substances existant à l'origine en quantités équivalentes est une hyperbole équilatère et quand les quantités primitives sont infinies, le résidu varie en raison inverse du temps.

Fig. 49. — Courbe représentant les transformations chimiques en fonction du temps, d'après MM. Vernon Harcourt et William Esson.



Échelles : $19^{mm},5$ pour 10 minutes ; $4^{mm},9$ pour une variation de 0,1 dans la valeur de y.

III. — » Supposons maintenant qu'au commencement de la réaction, il y ait en présence a équivalents d'une substance A qui, pendant le progrès de la

réaction, se transforme graduellement en une quantité équivalente de la substance B, et que B réagisse sur une substance C dont a équivalents soient présents à l'origine. Soient u le nombre d'équivalents de A qui restent après un intervalle x et v le nombre d'équivalents de B qui restent après le même intervalle; la vitesse de la diminution de u est proportionnelle à cette quantité u; la vitesse de la diminution de v est proportionnelle au produit de cette quantité v par la quantité du corps C actuellement existante; enfin la vitesse de l'augmentation de v est égale à la vitesse de diminution de u. Nous avons donc les équations suivantes :

$$\frac{du}{dx} = -\beta u, \tag{9}$$

$$\frac{dv}{dx} = -\alpha v\,(u+v) + \beta u. \tag{10}$$

» La solution de l'équation (9) est:

$$u = a\,e^{-\beta x}. \tag{11}$$

» Si donc le résidu de u pouvait être mesuré séparément de celui de v, la proportion de u transformé en v pourrait être facilement déterminée; mais dans les expériences actuelles (réaction de l'acide oxalique sur le permanganate de potasse), u et v se trouvent déterminés ensemble, ce qui complique la relation entre le résidu total $y = u + v$ et la durée x de la réaction.

» Ajoutons les équations (9) et (10); nous avons:

$$\frac{dy}{dx} + \alpha v y = 0. \tag{12}$$

» En substituant à dx sa valeur tirée de l'équation (9) et à v sa valeur $(y-u,)$ nous obtenons l'équation:

$$\frac{dy}{y^2 du} + \frac{\alpha}{\beta y} - \frac{\alpha}{\beta u} = 0. \tag{13}$$

» La solution de cette équation est:

$$1 = \frac{\alpha}{\beta}\, e^{\frac{\alpha}{\beta} u} \left\{ c - \log u + \frac{\alpha}{\beta} u - \frac{1}{1.2^2}\left(\frac{\alpha}{\beta} u\right)^2 + \dots \right\} y. \tag{14}$$

» Si nous remplaçons u par sa valeur $ae^{-\beta x}$, nous obtenons une équation qui relie le résidu y avec le temps x. Dans les expériences auxquelles cette hypothèse est applicable, la valeur de u devient inappréciable au bout de quatre à six minutes, de sorte qu'après ce laps de temps les progrès de la réaction sont exprimés par la relation

$$\frac{\alpha}{\beta}(c - \log a + \beta x)\, y = 1, \tag{15}$$

ou:

$$(c' + x)y = \frac{1}{\alpha}. \qquad (16)$$

IV. — » ... . Le dernier cas à considérer est celui d'un système où il y a deux substances subissant une transformation en présence d'un grand excès des autres éléments du système. Si les deux substances sont présentes dans le système depuis le commencement de la transformation et sont indépendantes l'une de l'autre, la vitesse de la diminution de chacune d'elles est proportionnelle à sa quantité et leurs résidus s'accordent avec la simple loi $y = a\, e^{-\alpha x}$; si ces deux résidus sont mesurés ensemble, l'équation de la réaction est:

$$y = a_1 e^{-\alpha_1 y} + a_2 e^{-\alpha_2 x}. \qquad (17)$$

a_1, a_2, sont les quantités de substances primitivement introduites dans le système; α_1 et α_2 sont les fractions de ces quantités qui disparaissent dans l'unité de temps.

» Si cependant les substances ne sont pas indépendantes, mais sont telles que l'une d'elles se forme graduellement aux dépens de l'autre, nous avons un système différent d'équations pour représenter la réaction.

» Soient u, v les résidus des substances après un intervalle x; le résidu total mesuré actuellement est $y = (u + v)$. Soient les valeurs initiales de u et de v, $u = a$ et $v = o$; soit αu la proportion suivant laquelle u diminue d'après sa réaction avec l'un des éléments du système; soit βu la proportion suivant laquelle u diminue par suite de sa réaction avec un autre des éléments du système aux dépens duquel v se forme; soit enfin γv la proportion suivant laquelle v diminue; alors

$$\frac{du}{dx} = -(\alpha + \beta)u$$
$$\frac{dv}{dx} = \beta u - \gamma v,$$

d'où:

$$u = ae^{-(\alpha+\beta)x}$$
$$v = \frac{a\beta}{\alpha + \beta - \gamma}\left[e^{-\gamma x} - e^{-(\alpha+\beta)x}\right]$$
$$y = \frac{a}{\alpha + \beta - \gamma}\left[\beta e^{-\gamma x} + (\alpha - \gamma)e^{-(\alpha+\beta)x}\right]. »$$

102. Expériences sur la réaction de l'acide permanganique et de l'acide oxalique. — (MM. Vernon Harcourt et William Esson, *Philosophical Transactions*, année 1866, tome CLVI, p. 193.) La théorie précédente

s'appuie sur une longue étude expérimentale de la réaction que le permanganate de potasse exerce sur l'acide oxalique en présence de l'acide sulfurique :

$$KO,Mn^2O^7 + 3(SO^3,HO) + 5C^2O^3,HO$$
$$= KO,SO^3 + 2MnO,SO^3 + 10CO^2 + 8HO.$$

Les déterminations numériques ont été faites en faisant varier méthodiquement chacune des données qui influent sur la vitesse de la réaction, c'est-à-dire sur la quantité de permanganate transformé dans l'unité de temps.

En prenant deux au moins des trois réactifs dans les proportions indiquées par l'équation qui représente la transformation, on a fait varier progressivement, pour une même quantité de permanganate :

1° La quantité d'acide sulfurique ;

2° La quantité de sel de manganèse qu'on peut ajouter dès le début de la réaction ;

3° La quantité d'acide oxalique ;

4° Le temps de la réaction.

Des déterminations analogues ont été faites en prenant l'acide oxalique et le sulfate de manganèse en grand excès par rapport au permanganate de potasse, et en faisant varier progressivement :

1° La quantité d'acide sulfurique ;

2° Le temps, pour différentes quantités d'acide sulfurique.

Les résultats numériques obtenus concordent sensiblement avec ceux auxquels conduit la théorie.

103. Expériences sur l'inversion du sucre de canne par les acides. — (M. Fleury, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 novembre 1875, et *Annales de chimie et de physique*, année 1876, tome VII, p. 381.) Quoique cette réaction, assez complexe, ne se rattache qu'indirectement à celles que nous étudions en ce moment, nous croyons utile de signaler ce travail comme l'un des plus complets de ceux qui aient été faits sur la vitesse des réactions.

M. Fleury a cherché à expliquer numériquement ses expériences en admettant que la quantité de sucre dy qui s'intervertit dans un temps très court dt est à chaque instant proportionnelle au produit des masses $(1-y)$ et a de sucre et d'acide qui se trouvent actuellement en présence ; ce serait une loi conforme à la plus simple des formules générales données plus haut. En appelant k une constante, on aurait ainsi :

$$\frac{dy}{dt} = k\,a\,(1-y)\,dt.$$

Cette hypothèse ne se vérifie qu'en partie et relativement au poids du sucre ; l'influence de l'acide paraît suivre une loi plus compliquée.

CHAPITRE III

Dissociation

104. Principes de la théorie. — La dissociation résulte, comme nous l'avons fait voir, de deux actions élémentaires inverses qui s'exercent simultanément et finissent par s'équilibrer l'une l'autre : d'une part, une décomposition due à la chaleur absorbée par le corps composé : d'autre part, une combinaison due aux affinités chimiques. Nous venons d'établir les formules qui expriment la vitesse soit des décompositions, soit des combinaisons. Il suffit de les réunir ensemble pour exprimer la vitesse d'une réaction limitée par l'action inverse. On arrive ainsi à une véritable théorie de la dissociation.

C'est cette idée que j'ai émise dès 1871 (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 23 octobre 1871) et développée depuis dans un mémoire détaillé (*Annales de chimie et de physique*, année 1872, tome XXVII, p. 289). Je reproduis ici cette théorie avec les perfectionnements que les nouvelles données expérimentales acquises depuis 1872 m'ont amené à y apporter. J'y joindrai la reproduction d'une théorie un peu différente, quoique fondée sur les mêmes principes, que MM. Guldberg et Waage ont développée seulement en 1879 (*Journal für praktische chemie*, tome XIX, année 1879, p. 73).

§ 1. — DISSOCIATION DES SYSTÈMES HOMOGÈNES.

105. Théorie générale de la dissociation des systèmes homogènes. — Examinons un système homogène, formé par exemple d'un corps composé gazeux et de ses deux éléments gazeux. Nous considérons ce système à une température qui corresponde à la période de dissociation et que nous supposons maintenue constante pour toute la masse. Nous admettons en outre que la combinaison des deux gaz simples se fasse progressivement sans produire dans la masse de variation de température notable.

Les deux éléments peuvent dans le système considéré être ou non en proportions atomiques ; mais nous examinerons tout de suite le cas le plus général. Soient A et A′ les deux corps gazeux qui réagissent pour former le composé AA′. Soit, dans l'unité de volume p, le nombre de molécules du composé qui existerait si la combinaison était complète : c'est ce qu'on peut appeler le composé AA′ *possible*. En général, l'un des corps A′, par exemple, est en excès ; nous supposerons qu'il y ait μ équivalents en excès. Il y aura ainsi en

tout $(\mu + 1)$ équivalents de A' pour 1 équivalent de A, tant à l'état libre qu'à l'état combiné.

Au temps t, soit y le nombre de molécules du composé AA' *possible* qui se trouvent à l'état de liberté et par conséquent $(p - y)$ le nombre de celles qui se trouvent à l'état de combinaison. Les nombres de molécules actuellement à l'état de liberté sont :

Pour le corps A :	y,
Pour le corps A' :	$y + \mu p$.

Examinons séparément pour un temps très petit dt les deux effets inverses produits d'un côté par la combinaison, de l'autre par la décomposition :

1° Les molécules du composé qui sont actuellement à l'état de combinaison $(p - y)$, tendent à se décomposer sous l'influence de la chaleur qu'elles absorbent : la quantité décomposée $(dy)_1$ est proportionnelle à la masse actuelle du composé existant, et l'on a:

$$(dy)_1 = a(p - y)\,dt.$$

2° Mais en même temps les molécules de A et de A' tendent à se combiner, et il se produit une quantité du composé plus ou moins grande suivant les masses actives de ces deux éléments qui sont en présence à l'état de liberté. Ces masses actives sont ici y et $(y + \mu p)$.

D'après ce que nous avons vu sur les vitesses des combinaisons, le poids $(dy)_2$ de combinaison formée a pour expression :

$$(dy)_2 = b'.\,f(y).\,\varphi(y + \mu p).\,dt.$$

Ces deux effets inverses de la décomposition et de la combinaison se produisent en réalité simultanément ; on aura donc en les réunissant :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{(dy)_1 - (dy)_2}{dt} = a(p - y) - b'.f(y).\,\varphi(y + \mu p).$$

Cette équation se simplifie si l'on admet que les fonctions f et φ soient les mêmes pour les deux corps, c'est-à-dire qu'il y ait symétrie entre les effets produits par l'excès de l'un ou de l'autre, ce qui paraît être vrai quand les deux gaz simples se combinent à volumes égaux. Nous admettrons de plus que ces fonctions affectent la forme exponentielle, comme nous l'avons proposé plus haut (chapitre II, n° 98). On a alors :

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - b'\,y^{\beta}\,(y + \mu p)^{\beta}.$$

Introduisons ce qu'on peut appeler la *fraction de dissociation* $\frac{y}{p}$, c'est-à-dire

le rapport de la quantité de composé dissocié à la quantité de composé possible :

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = a\left(1-\frac{y}{b}\right) - b'\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \qquad (1)$$

On peut suivre la vitesse de réaction ou étudier la limite.

La vitesse initiale de la réaction est celle qui peut le plus facilement se calculer. Si l'on part d'une combinaison toute formée, $y = 0$ pour $t = 0$ et la formule se réduit à $\left(\frac{d\frac{y}{p}}{dt}\right) = a$. Donc :

Si l'on part d'une combinaison toute formée, la vitesse initiale de dissociation est proportionnelle à la pression ; en d'autres termes, *dans les premiers instants, la proportion en centièmes de corps décomposé dans l'unité de temps est constante quels que soient ou la pression totale ou l'excès de l'un des éléments.*

Si l'on part d'un mélange des deux éléments à l'état de liberté, on a $\frac{y}{p} = 1$ pour $t = 0$ et il vient :

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = -b\, p^{2\beta-1}(1+\mu)^{\beta}.$$

Pour que cette vitesse soit d'autant plus grande que la pression est plus grande, comme le montre l'expérience, il faut qu'on ait $(2\beta - 1) > 0$ ou $\beta > 0,5$.

Ainsi : lorsqu'on part d'un mélange de deux éléments, la proportion en centièmes de composé formé dans l'unité de temps pour les premiers instants de la réaction varie à la fois avec la pression et avec l'excès de l'un des éléments.

La limite de la réaction, qui, théoriquement, n'a lieu qu'au bout d'un temps infini, correspond à $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0$, c'est-à-dire à l'équation :

$$a\left(1-\frac{y}{p}\right) = b\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta},$$

où il n'entre plus en réalité comme constante que le rapport $\frac{b}{a} = k$.

$$1-\frac{y}{p} = k\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \qquad (2)$$

On voit facilement que la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ doit augmenter lorsqu'on augmente l'excès μ de l'un des éléments.

Dans le cas particulier où les deux éléments sont en proportions atomiques, les formules se simplifient, car $\mu = 0$. On a alors pour la vitesse de la réaction :

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = a\left(1 - \frac{y}{p}\right) - b\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta - 1}, \tag{3}$$

et pour la limite qui caractérise l'équilibre, l'équation :

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta - 1}. \tag{4}$$

Cette limite ne serait indépendante de la pression, c'est-à-dire du poids par litre p, que pour une valeur particulière de β, savoir $\beta = \frac{1}{2}$. Comme en général, β est plus grand que $\frac{1}{2}$, on voit que $\frac{y}{p}$ diminuera lorsque p augmentera.

Dans un système homogène gazeux, la tension relative de dissociation, c'est-à-dire la fraction en centièmes du poids décomposé, décroît quand la pression augmente.

En d'autres termes, la dissociation est en général entravée par l'augmentation de pression.

Il ne faut pas oublier que quoique nous représentions ici par une formule unique l'influence de la pression sur la dissociation, il peut y avoir en réalité deux lois distinctes suivant la pression; la séparation entre ces deux phases du phénomène dépend du rapport de l'intervalle moléculaire au rayon d'activité chimique, comme nous l'avons vu pour les combinaisons illimitées (chapitre II, n° 100). Nous savons en même temps que lorsque la pression est suffisamment faible, c'est-à-dire pour l'une des deux phases du phénomène, la constante β doit se rapprocher de 1. La comparaison avec l'expérience va éclairer ces questions pour les réactions qui ont pu être suffisamment étudiées jusqu'ici.

106. Dissociation de l'acide iodhydrique. — (Voir Ire partie, n° 31.) Reprenons la formule générale qui s'applique à deux gaz se combinant à volumes égaux et sans condensation:

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = a\left(1 - \frac{y}{p}\right) - b\left(\frac{y}{p}\right)^{2} p^{2\beta - 1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \tag{1}$$

Lorsqu'on s'occupe seulement de la limite de la réaction, on n'a besoin que du rapport $\frac{b}{a}$ des constantes, et l'équation devient

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta - 1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \tag{2}$$

Dans ces formules, nous pouvons désigner par p et y les poids absolus au lieu des nombres de molécules que nous avions choisis jusqu'ici et qui leur sont proportionnels : les constantes seules se trouveront modifiées.

I. — Considérons d'abord le cas des proportions atomiques où $\mu = 0$. L'équation qui donne la limite se réduit alors à

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}. \tag{3}$$

On peut déterminer la constante β en appliquant cette formule à un couple de valeurs (p, y) (p_1, y_1) données par l'expérience, car en divisant membre à membre et passant aux logarithmes, on a :

$$\log \frac{1 - \frac{y}{p}}{1 - \frac{y_1}{p_1}} = 2\beta \log \frac{\left(\frac{y}{p}\right)}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)} + (2\beta - 1) \log \frac{p_1}{p}. \tag{4}$$

La constante étant ainsi obtenue, on peut se servir de la même équation pour calculer la fraction de dissociation à une pression quelconque correspondant à une valeur p du poids par litre.

Pour résoudre cette équation, on prend une valeur arbitraire de $\frac{y}{p}$ et l'on calcule les deux membres : en recommençant ce calcul trois ou quatre fois avec des valeurs différentes de $\frac{y}{p}$, on arrive très vite à trouver par interpolation la valeur de $\frac{y}{p}$ qui rend les deux membres égaux.

II. — Considérons maintenant le cas où l'un des deux éléments est en excès, l'hydrogène par exemple. Une transformation algébrique est nécessaire pour pouvoir comparer la théorie avec les expériences telles qu'elles ont été faites jusqu'ici, c'est-à-dire en prenant un poids constant π d'hydrogène et en faisant réagir sur lui des poids variables d'iode.

Reprenons l'équation (2) :

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1} \left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}.$$

Si μ exprime le nombre d'équivalents d'hydrogène en excès, $(\mu + 1)$ est le nombre total des équivalents d'hydrogène par rapport à un équivalent d'iode. Comme p est le poids de l'acide iodhydrique *possible* tel qu'il existerait dans le système s'il n'y avait pas dissociation, et comme l'équivalent de l'acide iodhydrique est 128, le poids de l'hydrogène *combinable* est $\frac{1}{128}p$. Puisque π est le

poids de l'hydrogène total qu'on rend constant dans les expériences dont il s'agit ici, on a

$$\mu + 1 = \frac{\pi}{\frac{1}{128} p}. \quad (5)$$

En remplaçant p par sa valeur déduite de cette formule, l'équation devient

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{b}{a}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} (128\,\pi)^{2\beta - 1} \frac{1}{(\mu + 1)^{2\beta - 1}} \left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \quad (6)$$

Comparons deux expériences faites l'une avec des proportions non atomiques correspondant à (y, p, μ), l'autre avec des proportions atomiques correspondant à (y_0, p_0) : en divisant membre à membre les équations relatives à ces deux cas, il vient :

$$1 = \frac{y}{p} + \frac{1 - \frac{y_0}{p_0}}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right)^{2\beta}} \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} \frac{1}{(\mu + 1)^{2\beta - 1}} \left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \quad (7)$$

Ici encore, on résout facilement cette équation en calculant la valeur numérique du second membre pour trois ou quatre valeurs de $\frac{y}{p}$: on arrive assez vite à trouver par interpolation la valeur de $\frac{y}{p}$ qui rend le second membre égal à 1, c'est-à-dire qui satisfait à l'équation.

De ce rapport $\frac{y}{p}$ de l'hydrogène dissocié dans l'acide iodhydrique à l'hydrogène combinable, on peut déduire le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total. Partons, par exemple, du cas où l'on fait réagir 1 équivalent d'hydrogène sur 0,784 d'équivalent d'iode, et supposons qu'on ait trouvé $\frac{y}{p} = 0{,}163$ on aura la série de relations :

$$\frac{y}{p} = \frac{\text{hydrogène dissocié}}{\text{hydrogène combinable}} = 0{,}163,$$

$$\frac{\text{hydrogène combinable}}{\text{hydrogène total}} = 0{,}784,$$

$$\frac{\text{hydrogène en excès}}{\text{hydrogène total}} = 1 - 0{,}784 = 0{,}216,$$

et en multipliant la première égalité par la seconde :

$$\frac{\text{hydrogène dissocié}}{\text{hydrogène total}} = 0{,}163 \times 0{,}784 = 0{,}128;$$

enfin, en additionnant la troisième et la quatrième égalité :

$$\frac{\text{hydrogène libre}}{\text{hydrogène total}} = 0{,}216 + 0{,}128 = 0{,}344.$$

III. — Considérons enfin la marche progressive de la réaction, pour déterminer quelle est la proportion du système transformée après différents intervalles de temps, et restreignons cette étude au cas où les deux gaz sont en proportions atomiques : le calcul se ferait de même dans les autres cas.

L'équation générale (1), qui donne la vitesse de la réaction, devient, en y faisant $u = 0$ et en posant pour abréger

$$\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta - 1}$$

$$\frac{d\,\frac{y}{p}}{1 - \frac{y}{p} - \omega\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}} = a\,dt. \qquad (8)$$

L'intégration de cette équation pourrait se ramener à celle de fractions rationnelles en posant $2\beta = \frac{r}{s}$ et $z = \left(\frac{y}{p}\right)^{\frac{1}{s}}$: d'où l'on déduirait :

$$\frac{z^{s-1}\,dz}{1 - z^s - \omega z^r} = \frac{a}{s}\,dt.$$

Il est infiniment plus simple et tout aussi exact, au point de vue du résultat pratique à atteindre, de se contenter d'une intégration approximative faite de proche en proche. Pour cela, reprenons l'équation (8) sous la forme

$$\frac{dt}{d\left(\frac{y}{p}\right)} = \frac{1}{a}\,\frac{1}{1 - \frac{y}{p} - \omega\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}} = \mathrm{F}\left(\frac{y}{p}\right),$$

et calculons cette valeur $\frac{dt}{d\left(\frac{y}{p}\right)}$ pour différentes valeurs de $\frac{y}{p}$ comprises entre $\frac{y}{p} = 1$ et la limite $\left(\frac{y}{p}\right)_l$, par exemple pour des valeurs équidistantes de 0,1 :

$$\frac{y}{p} = 0{,}2, \quad \frac{y}{p} = 0{,}3, \quad \ldots, \quad \frac{y}{p} = 0{,}9, \quad \frac{y}{p} = 1{,}0.$$

Nous obtenons ainsi :

$$\mathrm{F}\left(\frac{y}{p}\right)_{0,2}, \quad \mathrm{F}\left(\frac{y}{p}\right)_{0,3}, \quad \ldots, \quad \mathrm{F}\left(\frac{y}{p}\right)_{0,9}, \quad \mathrm{F}\left(\frac{y}{p}\right)_{1,0}.$$

Remplaçons maintenant les différentielles par les différences dans l'intervalle compris entre deux valeurs successives de $\frac{y}{p}$; nous pourrons admettre que $F\left(\frac{y}{p}\right)$ ait la valeur moyenne $\frac{F\left(\frac{y}{p}\right)_1 + F\left(\frac{y}{p}\right)_2}{2}$, d'où la formule :

$$\Delta t = \Delta \frac{y}{p} \times \frac{1}{2}\left[F\left(\frac{y}{p}\right)_1 + F\left(\frac{y}{p}\right)_2\right]. \qquad (9)$$

Pour chacune des valeurs de $\frac{y}{p}$ équidistantes qu'on a choisies, on pourra donc calculer les valeurs successives de Δt correspondantes.

En ajoutant ces différentes valeurs de Δt les unes aux autres, on obtient le temps t cumulé nécessaire pour que le système passe de l'état $\frac{y}{p} = 1$ à tel autre état considéré $\frac{y}{p}$. Le problème est ainsi complètement résolu.

IV. — Appliquons ces procédés de calcul aux principales séries d'expériences faites sur la dissociation de l'acide iodhydrique (Ire partie, n° 31) :

1° A la température de 440 degrés, la réaction est trop rapide pour qu'elle ait pu être suivie bien en détail, et les expériences ont surtout été faites en vue de la grandeur de la limite, malgré les difficultés qui résultent à ce point de vue de l'attaque partielle des vases en verre où les gaz se trouvent renfermés.

On peut d'abord déterminer la constante β en appliquant l'équation (4) à un couple de valeurs données par l'expérience, tel que le suivant (voir Ire partie, n° 31, II, ou *Annales de chimie et de physique*, année 1877, tome XII, p. 194 et 196):

Pression de l'ensemble des gaz...... 4,5 atm....... $\frac{y}{p} = 0,24$
— — — ...... 0,26...... $\frac{y}{p} = 0,295$
$\left.\right\} \frac{p}{p_1} = 17,30$

On en conclut

$$\beta = 0,553 \text{ (1)}.$$

(1) La valeur de la constante β serait un peu modifiée si l'on partait des valeurs suivantes des limites obtenues en tenant compte de l'attaque du verre (Ire partie, n° 31, II, et *Mémoire sur la dissociation de l'acide iodhydrique, Annales de chimie et de physique*, année 1877, tome XII, p. 196) :

Pression de l'ensemble des gaz...... 4,5 atm...... $\frac{y}{p} = 0,253$
— — — ...... 1,0.......... 0,298
$\left.\right\} \frac{p}{p_1} = 4,5.$

On aurait alors $\beta = 0,584$. Ce nombre, voisin de 0,6, paraît devoir être adopté de préférence au précédent.

La valeur de $\frac{b}{a}$ résulte de ce même calcul : en appliquant l'équation (3), on trouve $\frac{b}{a} = 2.890$.

On peut, au moyen de la constante β, calculer la fraction $\frac{y}{p}$ pour toutes les autres pressions, à l'aide de l'équation (4), et l'on obtient les résultats suivants:

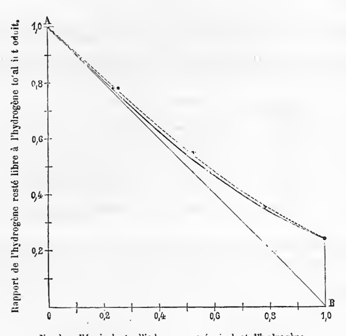
Pression de l'ensemble des deux gaz.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$	
	Expérience.	Théorie.
atm.		
4,5	0,24	0,24 { nombre pris comme donnée.
0,95	0,26	0,275
0,26	0,29	0,295 { nombre pris comme donnée.

Avec la même constante, on peut calculer tout ce qui, pour la même température de 440 degrés, se rapporte au cas où l'un des gaz est en excès. Supposons qu'on parte d'un poids d'hydrogène constant sur lequel on fasse réagir des poids variables d'iode, ce qui est le cas des expériences; on obtient:

Composition du mélange gazeux en équivalents.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	
	Expérience.	Théorie avec $\beta = 0,553$.
H + I................	0,24	0,24
H + 0,784 I..........	0,350	0,344
H + 0,527 I..........	0,547	0,521
H + 0,500 I..........	»	0,541
H + 0,258 I..........	0,774	0,753
H + 0,250 I..........	»	0,760

Le tracé graphique ci-dessous exprime ces résultats.

FIG. 50. — Courbe représentant la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience pour la proportion d'hydrogène non combiné à 440 degrés, en présence de quantités variables d'iode.



Nombre d'équivalents d'iode pour un équivalent d'hydrogène.

ÉCHELLES : 7mm,4 pour 1 équivalent d'iode : 7mm,4 pour 0,1 d'hydrogène resté libre.

Le volume d'hydrogène $OA = OB = 1$ est constant et en excès par rapport à la vapeur d'iode. Sa pression à 440 degrés est 2atm,2.

La courbe en traits pleins représente les résultats du calcul pour $\beta = 0,553$.

La courbe en traits interrompus représente les résultats du calcul pour $\beta = 1$

Les points ronds figurent les résultats de l'expérience.

On peut représenter géométriquement les différentes quantités qui dans cette étude se trouvent liées les unes aux autres (fig. 51).

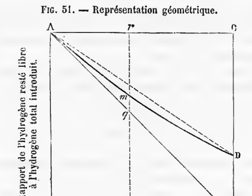
En considérant les volumes gazeux pour un point m de la courbe, pm est le volume d'hydrogène resté libre, mr le volume d'hydrogène combiné, et par conséquent le volume d'iode combiné; le volume de vapeur d'iode introduit $= Ar = rq$ (puisque AB est incliné à 45 degrés); mq est donc le volume d'iode non combiné.

Le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible est donc celui des longueurs mq et rq.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

Si, pour une quantité infiniment petite d'iode, il n'y avait plus dissociation, la courbe serait tangente à AB : c'est ce qui ne paraît pas avoir lieu.

Fig. 51. — Représentation géométrique.



Nombre d'équivalents d'iode pour un équivalent d'hydrogène.

Il est assez curieux de remarquer qu'en changeant la constante β, on ne modifie que très peu les résultats correspondant aux proportions non atomiques; mais on change au contraire considérablement les résultats correspondant aux proportions atomiques pour différentes pressions. C'est ce que montre le tableau suivant:

		Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.			
		β = 0,5	β = 0,553	β = 0,6	β = 1,0
Pressions de l'ensemble des deux gaz	atm. 4,5	0,24	0,24	0,24	0,24 (donnée).
	0,95	0,24	0,275	0,293	0,45
	0,26	0,24	0,295	0,342	0,67
Proportions non atomiques, le poids d'hydrogène restant constant et correspondant à une pression de $2^{atm},2$	H + 0,784 I.	0,341	0,344	»	0,354
	H + 0,527 I.	0,518	0,521	»	0,535
	H + 0,500 I.	0,539	0,541	»	0,560
	H + 0,258 I.	0,750	0,753	»	0,765
	H + 0,250 I.	0,758	0,760	»	0,772

Dans le Mémoire publié en 1872 (*Annales de chimie et de physique*, 1872, 4ᵉ série, t. XXVII, p. 303), j'avais pris β = 1 à titre de première approximation : ce sont mes propres expériences sur l'acide iodhydrique qui m'ont amené à modifier cette valeur. Nous avons vu que la théorie approximative basée sur la probabilité de rencontre des molécules gazeuses donne également β = 1, à la condition que les intervalles moyens des atomes soient beaucoup plus grands que le rayon d'activité chimique. Mais cette valeur de la constante donnerait pour la grandeur de la limite des variations beaucoup trop prononcées lorsqu'on change la pression, comme le montre le tableau ci-dessus.

Il faut donc en conclure qu'à 440 degrés, tout au moins vers $4^{atm},5$, les intervalles moyens des atomes sont déjà comparables au rayon d'activité chimique.

2° A la température de 350 degrés, la réaction devient très lente, ce qui a empêché de déterminer rigoureusement la grandeur de la limite pour différentes pressions, excepté pour celle de 2 atmosphères. Mais l'expérience a pu donner au moins une idée générale de la vitesse de la réaction à 350 degrés; c'est donc surtout à ce point de vue qu'il convient de s'attacher.

Les constantes β et $\frac{b}{a}$ se déterminent, de même qu'à 440 degrés, en appliquant les équations (3) et (4) à deux expériences qui expriment l'influence de la pression sur la grandeur de la limite.

D'après l'expérience, la limite, pour 2 atmosphères, est certainement 0,186. Pour 1 atmosphère, elle paraît voisine de 0,232 (1). On trouve ainsi :

$$\beta = 0{,}8,$$

$$\frac{b}{a} = 4{,}563.$$

On voit que β est plus grand à 350 qu'à 440 degrés, ce que les considérations théoriques indiquées plus haut pouvaient faire prévoir (n° 99) : ce changement dans la valeur β est du reste imposé par les résultats de l'expérience, car avec $\beta = 0{,}553$ la vitesse de la réaction n'éprouverait par les changements de pression que des variations beaucoup trop restreintes. D'un autre côté, en prenant β trop grand, il en résulterait pour la grandeur de la limite, en changeant la pression, des variations beaucoup trop fortes.

On peut, avec ces nouvelles constantes et en appliquant l'équation (4), calculer les grandeurs de la limite pour les expériences faites en proportions atomiques à différentes pressions; on trouve les résultats suivants :

Pression de l'ensemble des deux gaz.	Fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ au moment de l'équilibre.	
	Expérience.	Théorie.
4 atmosphères.......	?	0,148
2 —	0,186	0,186 (donnée).
1 —	0,222??...	0,232 (donnée).

Maintenant, pour appliquer les formules (8) et (9) à l'étude des progrès de la réaction, il est nécessaire d'emprunter à l'expérience une donnée de plus : ce sera la valeur absolue de la constante a. Elle caractérise très bien la vitesse de la réaction, car si l'on se reporte à l'équation (8), on voit que, les calculs étant faits pour une certaine valeur de a, les valeurs de Δt se modifieront proportionnellement pour une autre valeur de cette constante. Nous la déterminerons en nous donnant la tangente à l'origine, c'est-à-dire la valeur de $\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt}$ lorsque $t = o$ et $\frac{y}{p} = 1$, pour une seule des courbes qui, aux différentes pressions, représentent $\frac{y}{p}$ en fonction de t : l'équation (1) nous donne à cet effet

$$\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt} = -\,bp^{2\beta-1}.$$

(1) Les expériences relatives à la pression de 1 atmosphère donnent comme plus faible valeur *certaine* celle de 0,222 obtenue après 377 heures.

Nous admettrons que pour la pression de 4 atmosphères on ait $\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt} = 1$: le calcul de la formule précédente donne alors $b = 0{,}251$.

Comme le rapport $\frac{b}{a}$ a été trouvé égal à 4,563, on en conclut que $a = 0{,}055$.

Les constantes a et b étant ainsi déterminées, on calculera pour chaque série d'expériences faites à une pression donnée, la valeur auxiliaire $\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta - 1}$ où p désigne le poids de un litre d'acide iodhydrique :

Pression de 4 atmosphères..... $p = 10{,}026$ $\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta - 1} = 18{,}194$,
— 2 — ..... $p = 5{,}013$ $\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta - 1} = 12{,}007$,
— 1 — ..... $p = 2{,}506$ $\omega = \frac{b}{a} p^{2\beta - 1} = 7{,}918$.

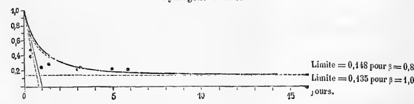
Il ne reste plus alors pour chaque série d'expériences qu'à appliquer l'équation (9). Ces calculs, assez laborieux, donnent les résultats suivants :

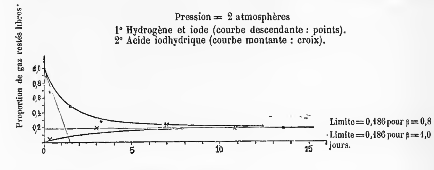
FRACTION DE DISSOCIATION $\frac{y}{p}$	VALEURS DE t EN JOURS IODE ET HYDROGÈNE.			ACIDE IODHYDRIQUE A LA PRESSION DE 2 ATMOSPHÈRES.	
	PRESSION de 4 atmosphères.	PRESSION de 2 atmosphères.	PRESSION de 1 atmosphère.	FRACTION de dissociation $\frac{y}{p}$	TEMPS t en jours.
	jours.	jours.	jours.		
1,00	0	0	0	»	»
0,90	0,11	0,17	0,26	»	»
0,80	0,24	0,37	0,56	0	0
0,70	0,41	0,63	0,95	0,05	0,99
0,60	0,63	0,96	1,46	0,10	2,28
0,50	0,91	1,46	2,18	0,15	4,71
0,40	1,33	2,20	3,36	0,17	6,83
0,30	2,04	3,49	6,10	0,175	7,72
0,20	4,07	12,31	»	»	»
Limites adoptées $\frac{y}{p}$ pour $t = \infty$..	0,148	0,186	0,232	0,186	»

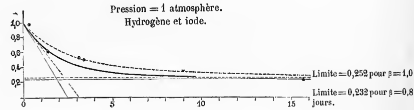
On peut traduire ce tableau en courbes et comparer ainsi les valeurs de la fraction de dissociation calculées et observées.

Fig. 52. — Courbes représentant la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience pour les proportions de gaz resté libre à 350 degrés, au bout de différents nombres de jours, dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode, à proportions atomiques.

Pression = 4 atmosphères.
Hydrogène et iode.







Échelles : Longueurs horizontales : 4mm,8 par jour, soit 0mm,2 par heure pour le temps. Longueurs verticales : 2mm,0 pour 0mm,1 d'hydrogène libre par rapport à l'hydrogène total.

Les courbes en traits pleins représentent les résultats du calcul pour $\beta = 0,8$, et avec une valeur initiale $\left(\frac{d\frac{y}{p}}{dt}\right)_0 = 1,000$ pour la pression de 4 atmosphères.

Les courbes en traits interrompus représentent les résultats du calcul pour $\beta = 1,0$, et avec une valeur initiale $\left(\frac{d\frac{y}{p}}{dt}\right)_0 = 1,277$ pour la pression de 4 atmosphères.

Les deux courbes coïncident presque exactement pour la pression de 2 atmosphères. Les points ronds et les croix représentent les résultats de l'expérience.

En résumé, les formules proposées concordent d'une manière à peu près suffisante avec les expériences faites sur l'acide iodhydrique. L'écart entre les résultats du calcul et ceux de l'observation est surtout sensible pour la pression de 4 atmosphères. Mais nous avons déjà remarqué (nos 100 et 105) qu'il y a en réalité deux phases dans le phénomène suivant la pression ; il est probable que la pression de 4 atmosphères rapproche déjà assez les molécules pour modifier la loi de combinaison. C'est sans

doute pour la même raison qu'en réunissant dans une même formule tous les résultats relatifs à la température de 440 degrés, nous avons trouvé pour la constante β une vaeur 0,553 très différente de 1 ; à des pressions fortes, l'influence de la pression paraît moins sensible qu'à des pressions faibles.

107. Combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. — (Voir Ire partie, n° 32.) Appliquons les mêmes formules aux expériences de M. Friedel sur la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique : les réactions se font très rapidement, et il n'y a à s'occuper que de leur limite. Ici la combinaison a lieu avec contraction; mais considérons seulement le moment où l'équilibre est établi, et soit *à ce moment*, pour un *litre* du mélange, p le poids de combinaison possible. Nous pouvons prendre l'équation générale sous la forme :

$$1 = \frac{y}{p} + k\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1} \left[1 + \frac{\mu}{\frac{y}{p}}\right]^{\beta}. \tag{1}$$

Les quantités y et p peuvent, au lieu des nombres de molécules, désigner les poids absolus, ce qui changera simplement la valeur de la constante k.

I. — Considérons d'abord le cas des proportions atomiques où $\mu = 0$, et comparons deux expériences faites à des pressions différentes P et P_1 : l'expérience donne simplement pour ces deux pressions les densités d et d_1 prises par rapport à l'air, c'est-à-dire les rapports du poids du gaz au poids d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression. En appliquant aux deux systèmes (p, y, P, d), et $(p_1, y_1, P_1, d_1,)$ l'équation précédente et en divisant membre à membre, on a :

$$\frac{1-\frac{y}{p}}{1-\frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta} p_1^{2\beta-1}}.$$

Le poids p par litre de tout le système formé par la combinaison et ses deux éléments n'est pas observé directement, mais on peut le déduire facilement de la pression P et de la densité d observées. En effet, à une température t, 1 litre d'un gaz à la pression P, et ayant la densité d par rapport à l'air, pése :

$$p = \frac{1,293}{1+\alpha t} \frac{P}{760} d.$$

Donc

$$\frac{p}{p_1} = \frac{Pd}{P_1 d_1},$$

et l'équation devient :

$$\frac{1-\frac{y}{p}}{1-\frac{y_1}{p_1}}=\frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}}\frac{(Pd_1)^{2\beta-1}}{(P_1d_1)^{2\beta-1}}. \tag{2}$$

La fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ se déduit facilement de la densité d du système, qui est seule donnée par l'expérience. La combinaison se forme avec condensation de moitié : un mélange fait à proportions atomiques avec les deux éléments à l'état de liberté aurait pour densité δ ; s'ils sont entièrement combinés, le gaz aura une densité double, soit 2δ. Dans le cas de la dissociation, il y a une fraction $\frac{y}{p}$ du système gazeux qui est dissociée, et l'on observe la densité d. Les volumes qu'il faudrait mélanger pour obtenir ce résultat seront proportionnels :

Pour tout l'ensemble à $\frac{1}{d}$,

Pour la portion dissociée à $\frac{\left(\frac{y}{p}\right)}{\delta}$,

Pour la portion combinée à $\frac{1-\frac{y}{p}}{2\delta}$.

On a donc $$\frac{1}{d}=\frac{\frac{y}{p}}{\delta}+\frac{1-\frac{y}{p}}{2\delta},$$

D'où l'on tire : $$\frac{y}{p}=\frac{2\delta}{d}-1. \tag{3}$$

Appliquons d'après cela (1) l'équation (2) trouvée tout à l'heure à un couple

(1) Dans l'application, on a quelque embarras pour choisir la valeur de 2δ qu'il convient d'employer.

La densité théorique 2δ de la combinaison toute formée d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique, s'unissant à volumes égaux et avec condensation de moitié, serait d'après les équivalents :

$$2\delta=\frac{1}{2}\cdot 0{,}0692\ .\ 82{,}5=2{,}854,$$

d'où $$\delta=1{,}427.$$

Mais en réalité, le mélange gazeux employé par M. Friedel n'était pas rigoureusement formé d'équivalents égaux, c'est-à-dire de volumes égaux. Il contenait 119 volumes d'oxyde de méthyle pour 100 volumes d'acide chlorhydrique. Une pareille composition conduit à la densité 1,442 pour le cas du mélange physique des éléments (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 2ᵉ semestre, p. 241). Nous avons donc pris dans les calculs relatifs à la pression $\delta=1{,}442$ ou $2\delta=2{,}884$. On pourrait faire les calculs plus rigoureusement, mais les résultats seraient sensiblement les mêmes.

de valeurs données par l'expérience, tel que :

$$P = 1100 \text{ mill.} \quad d = 1{,}611 \quad \text{d'où l'on tire } \frac{y}{p} = 0{,}790$$

$$P_1 = 670 \text{ mill.} \quad d_1 = 1{,}537 \quad \frac{y_1}{p_1} = 0{,}876$$

En introduisant ces nombres dans l'équation (2), et passant aux logarithmes, on peut calculer la valeur de β ; on trouve (1) :

$$\beta = 1{,}22.$$

Cette seule constante étant ainsi obtenue, on peut s'en servir pour calculer, au moyen de la même équation (2), la fraction de dissociation à une pression quelconque P. Si nous comparons cette pression P à celle de 670 millimètres, nous aurons, tous calculs faits :

$$1 = \frac{y}{p} + 0{,}00003612 \frac{P^{1,44}}{\left(1 + \frac{y}{p}\right)^{1,44}} \left(\frac{y}{p}\right)^{2,44}. \quad (4$$

Pour résoudre cette équation, on prendra une valeur arbitraire de $\frac{y}{p}$, et on calculera la valeur qui en résulte pour le second membre de l'équation : trois ou quatre calculs de ce genre suffiront pour déterminer par interpolation la valeur de $\frac{y}{p}$ qui rend égaux les deux membres de l'équation.

Voici quelques exemples des résultats de ces calculs qui sont assez longs à effectuer. Ils concordent exactement avec les expériences de M. Friedel, où les pressions extrêmes employées, 670 millimètres et 1100 millimètres, sont du reste trop rapprochées pour qu'il puisse y avoir des différences notables. Au-dessus et au-dessous, la théorie indique des variations considérables dans la fraction de dissociation : à une pression de un millième d'atmosphère ($0^{mm},76$ de mercure), la proportion combinée ne serait plus mesurable. Nous présentons les résultats à la fois pour $\beta = 1{,}22$ et pour $\beta = 1{,}00$.

(1) Supposons qu'on prenne pour $\frac{y}{p}$ les valeurs calculées avec la densité théorique $2\delta = 2{,}884$, on aurait :

$$P = 1100 \text{ mill.} \quad d = 1{,}611 \quad \frac{y}{y} = 0{,}772$$

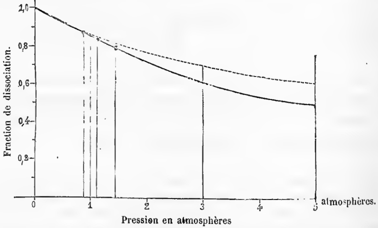
$$P_1 = 670 \text{ mill.} \quad d_1 = 1{,}537 \quad \frac{y_1}{p_1} = 0{,}857$$

et le même calcul donnerait .... $\beta = 1{,}131$.

Mais les résultats, y compris ceux qui correspondent à l'excès de l'un des gaz, resteraient sensiblement les mêmes.

PRESSONS EXPRIMÉES		DENSITÉ d RAPPORTÉE A L'AIR D'APRÈS L'EXPÉRIENCE.	FRACTION DE DISSOCIATION $\frac{y}{p}$		
en millimètres de mercure.	en atmosphères.		EXPÉRIENCE.	THÉORIE avec $\beta = 1,22$.	THÉORIE avec $\beta = 1,00$.
millim.	atm.				
0	0	»	»	1	1
0,76	0,001	»	»	0,999995	0,99983
670	0,882	1,537	0,876	0,876	0,876
760	1,000	1,550	0,860	»	0,863
850	1,118	1,568	0,843	0,839	0,850
1100	1,447	1,611	0,790	0,790	0,817
2280	3,000	»	»	0,618	0,702
3800	5,000	»	»	0,490	0,607

FIG. 53. — Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation à différentes pressions de la combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique.



ÉCHELLES : 2 millimètres pour 100 millimètres de pression, soit 15mm,2 pour une atmosphère ; 5 millimètres pour 0,1 dissocié.

La courbe en traits pleins représente les résultats du calcul pour $\beta = 1,22$.
La courbe en traits interrompus correspond à $\beta = 1,00$.
Les points ronds représentent les résultats de l'expérience.

II. — Considérons maintenant le cas où l'un des éléments est en excès, l'acide chlorhydrique, par exemple, et reprenons l'équation générale :

$$1 - \frac{y}{p} = k\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} p^{2\beta-1}\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \quad (5)$$

Dans cette expression, p représentera le poids d'un litre du mélange formé par le composé actuellement existant et les produits de sa dissociation, c'est-à-

dire la quantité de combinaison *possible*, sans y compter l'acide chlorhydrique introduit en excès; ce dernier a un poids égal à $\frac{36,5}{82,5}\mu p$, puisque $\frac{36,5}{82,5}p$ est le poids d'acide chlorhydrique *combinable*. Considérons donc le système tout entier : son poids est $(p+\frac{36,5}{82,5}\mu p)$; il est relié à la pression P et à la densité de ce système pris tout entier par l'égalité qui exprime le poids d'un gaz en fonction de la densité, de la température et de la pression, soit, puisque le volume est égal à un litre :

$$p+\frac{36,5}{82,5}\mu p=\frac{1,293}{1+\alpha t}\frac{\mathrm{P}d}{760},$$

d'où :

$$p=\frac{1}{1+\frac{36,5}{82,5}\mu}\frac{1,293}{1+\alpha t}\frac{\mathrm{P}d}{760}.$$

Introduisons cette valeur de p dans l'équation générale (5) et posons $\mathrm{C}=\frac{1,293}{(1+\alpha t)\,760}$; il vient :

$$1-\frac{y}{p}=k\mathrm{C}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}\frac{\mathrm{P}^{2\beta-1}\,d^{2\beta-1}}{\left(1+\frac{36,5}{82,5}\mu\right)^{2\beta-1}}\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}. \quad (6)$$

Exprimons maintenant la densité d du système en fonction de $\frac{y}{p}$ et de μ.

Soit δ la densité qu'aurait par rapport à l'air le mélange physique à équivalents égaux d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique; on sait que s'ils étaient entièrement combinés, la densité de leur combinaison gazeuse serait 2δ. Examinons quels sont dans le volume de un litre, où l'on considère chacun des gaz à la pression P, les poids et les volumes respectifs du composé à l'état de combinaison, du composé dissocié et de l'acide chlorhydrique en excès; cela revient à évaluer les volumes de chacun des gaz, mesurés séparément à la pression P, qu'il faudrait mélanger pour obtenir l'état chimique actuel du système. En général, si π est le poids d'un gaz, V son volume, D sa densité par rapport à l'air et P sa pression, on a pour la température t :

$$\mathrm{V}=\frac{1+\alpha t}{1,293}\times\frac{760}{\mathrm{P}}\frac{\pi}{\mathrm{D}}.$$

Le composé à l'état de combinaison pèse $(p-y)$; sa densité est 2δ; son volume est donc :

$$\frac{1+\alpha t}{1,293}\times\frac{760}{\mathrm{P}}\times\frac{p-y}{2\delta}.$$

Le composé dissocié pèse y; sa densité moyenne est δ; son volume est donc :

$$\frac{1+\alpha t}{1{,}293} \times \frac{760}{\mathrm{P}} \frac{y}{\delta}.$$

Quant à l'acide chlorhydrique en excès, son poids est μ fois celui qui se trouve dans le poids p de composé; or, si ce poids p était entièrement dissocié, son volume serait $\frac{1+\alpha t}{1{,}293} \times \frac{760}{\mathrm{P}} \times \frac{p}{\delta}$, et le volume de l'acide chlorhydrique qui y est contenu serait $\frac{p}{2\delta} \times \frac{1+\alpha t}{1{,}293} \times \frac{760}{\mathrm{P}}$. Le volume de l'acide chlorhydrique en excès est donc $\frac{\mu p}{2\delta} \times \frac{1+\alpha t}{1{,}293} \times \frac{760}{\mathrm{P}}$. Réunissons ces trois volumes, nous aurons le volume total du système (un litre) égal à :

$$\frac{1+\alpha t}{1{,}293} \frac{760}{\mathrm{P}} \left[\frac{p-y}{2\delta} + \frac{y}{\delta} + \frac{\mu p}{2\delta}\right] = \frac{p}{2\delta} \left[1 + \frac{y}{p} + \mu\right] \frac{1+\alpha t}{1{,}293} \frac{760}{\mathrm{P}},$$

mais le poids de ce système est :

$$p + \frac{36{,}5}{82{,}5} \mu p = p \left(1 + \mu \cdot \frac{36{,}5}{82{,}5}\right).$$

Sa densité par rapport à l'air est donc :

$$d = \frac{1 + \mu \frac{36{,}5}{82{,}5}}{1 + \frac{y}{p} + \mu} 2\delta. \tag{7}$$

L'équation générale (6) devient, en remplaçant d par cette valeur et en réunissant toutes les constantes en une seule, ω :

$$1 - \frac{y}{p} = \omega \left(\frac{y}{p}\right) \quad \mathrm{P}^{2\beta-1} \frac{\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}}{\left(1 + \frac{y}{p} + \mu\right)^{2\beta-1}}. \tag{8}$$

Dans les expériences de M. Friedel, on n'observait pas directement les quantités $\frac{y}{p}$ et μ; on mesurait les contractions γ par rapport au double du volume du gaz le moins abondant et l'excès ε de l'un des éléments rapporté au volume total du mélange. Exprimons ces nouvelles variables en fonction de $\frac{y}{p}$ et de μ.

Les conditions réelles de l'expérience consistent à mesurer séparément les volumes des deux gaz libres à une pression P, à les mélanger, ce qui déterminera une combi-

naison partielle, puis à mesurer de nouveau le volume du système en le ramenant à la pression P; il s'agit de savoir quelle sera la diminution de volume. Pour cela, reportons-nous aux calculs de tout à l'heure. La combinaison, quand elle est complète, a lieu avec contraction de moitié. Puisque 2δ est la densité du composé non dissocié, et δ la densité du mélange physique de ses deux éléments, le volume du poids p de ce mélange est proportionnel à $\frac{p}{\delta}$; le volume de chacun des deux éléments qui y entrent, à $\frac{p}{2\delta}$ et le volume de μ équivalents d'acide chlorhydrique en excès à $\frac{\mu p}{2\delta}$; le volume total *avant la réaction* est donc proportionnel à :

$$\frac{p}{\delta} + \frac{\mu p}{2\delta} = \frac{p}{2\delta}(2+\mu).$$

Les volumes *après la réaction* sont proportionnels: pour le poids combiné $(p-y)$, à $\frac{p-y}{2\delta}$, pour le poids y dissocié à $\frac{y}{\delta}$, et pour l'excès d'acide chlorhydrique toujours à $\frac{\mu p}{2\delta}$; on a donc en tout :

$$\frac{p-y}{2\delta} + \frac{y}{\delta} + \frac{\mu p}{2\delta} = \frac{p}{2\delta}\left(1 + \frac{y}{p} + \mu\right).$$

La différence des volumes avant et après la réaction, c'est-à-dire la contraction absolue est donc proportionnelle à :

$$\frac{p}{2\delta}(2+\mu) - \frac{p}{2\delta}\left(1 + \frac{y}{p} + \mu\right) = \frac{p}{2\delta}\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

La contraction relative γ, c'est-à-dire le rapport au double du volume du gaz le moins abondant, lequel est $2 \times \frac{2p}{\delta}$, sera donc :

$$\gamma = \frac{p}{2\delta}\left(1 - \frac{y}{p}\right) : \frac{2p}{2\delta},$$

ou

$$\gamma = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{y}{p}\right), \tag{9}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{y}{p} = 1 - 2\gamma. \tag{10}$$

L'excès ε de l'un des éléments, rapporté au volume total du mélange *avant la réaction*, peut se calculer d'après ces mêmes valeurs que nous venons de déterminer pour les volumes. Le volume de l'acide chlorhydrique en excès est proportionnel à $\frac{\mu p}{2\delta}$; le

volume total du mélange, *avant la réaction*, est proportionnel à $\frac{p}{2\delta}(2+\mu)$; on a donc en les divisant l'un par l'autre :

$$\varepsilon = \frac{\mu p}{2\delta} : \frac{p}{2\delta}(2+\mu) = \frac{\mu}{2+\mu}, \tag{11}$$

d'où l'on tire :

$$\mu = \frac{2\varepsilon}{1-} \tag{12}$$

Remplaçons maintenant $\frac{y}{p}$ et μ par leurs valeurs dans l'équation générale (8). Il vient, tous calculs faits, en réunissant tous les facteurs constants en un seul k'' :

$$\gamma = k''(1-2\gamma)^{\beta}\, \mathrm{P}^{2\beta-1}\, \frac{\left(1-2\gamma+\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\beta}}{\left(1-\gamma+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2\beta-1}}. \tag{13}$$

Dans le cas des proportions atomiques, cette équation se réduit à :

$$\gamma_1 = k''\, \frac{(1-2\gamma_1)^{2\beta}\, \mathrm{P}^{2\beta-1}}{(1-\gamma_1)^{2\beta-1}}.$$

Si l'on compare deux expériences à proportions atomiques et non atomiques où la pression P soit la même (cas des expériences de M. Friedel), on aura en divisant membre à membre :

$$\gamma = \gamma_1 \frac{(1-\gamma_1)^{2\beta-2}}{(1-2\gamma_1)^{2\beta}} (1-2\gamma)^{\beta}\, \frac{\left(1-2\gamma+\frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{\beta}}{\left(1-\gamma+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2\beta-1}}. \tag{14}$$

Pour comparer numériquement les résultats de la théorie à ceux de l'expérience, le plus commode est d'employer l'équation (8), qui donne la fraction de dissociation $\frac{y}{p}$ en fonction de l'excès μ, ce dernier étant exprimé en équivalents :

$$1-\frac{y}{p} = \omega\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} \mathrm{P}^{2\beta-1}\, \frac{\left[1+\frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}}{\left(1+\frac{y}{p}+\mu\right)^{2\beta-1}}. \tag{8}$$

Rapprochons deux expériences à proportions atomiques (y_1) et non atomiques (y) où le poids p par litre de la combinaison *possible* soit le même, et où la

pression P du système tout entier après la réaction soit la même ; c'était précisément le cas des expériences de M. Friedel. En divisant l'une par l'autre les équations qui s'appliquent à ces deux cas, on aura :

$$1 = \frac{y}{p} + \frac{1 - \frac{y_1}{p_1}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \left(1 + \frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta - 1} \left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta} \frac{\left[1 + \frac{\mu}{\left(\frac{y}{p}\right)}\right]^{\beta}}{\left(1 + \frac{y}{p} + \mu\right)^{2\beta - 1}}. \qquad (15)$$

Pour résoudre cette équation, on prendra une valeur arbitraire de $\frac{y}{p}$, et on calculera la valeur qui en résulte pour le second membre de l'équation ; trois ou quatre calculs de ce genre permettront de déterminer par interpolation l valeur de $\frac{y}{p}$, qui rend les deux membres égaux.

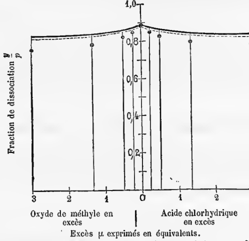
On peut d'ailleurs, avec les formules (12) et (10), calculer les valeurs de μ et de $\frac{y}{p}$ correspondant, d'après l'expérience, aux valeurs données pour γ et ε.

Ces calculs donnent les résultats suivants :

DONNÉES. EXCÈS		RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE. CONTRACTION RELATIVE γ		RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE. FRACTION DE DISSOCIATION $\frac{y}{p}$ calculée d'après γ.		RÉSULTATS DE LA THÉORIE. FRACTION DE DISSOCIATION $\frac{y}{p}$ mêmes valeurs quel que soit celui des deux éléments en excès		
rapportés au volume total.	exprimés en équivalents.	excès d'oxyde de méthyle.	excès d'acide chlorhydrique.	excès d'oxyde de méthyle.	excès d'acide chlorhydrique.	$\beta = 1,22$ $\gamma_0 = 0,058$	$\beta = 1,00$ $\gamma_0 = 0,058$	$\beta = 1,22$ $\gamma_0 = 0,064$
0	0	0,058	0,058	0,884	0,884	0,884	0,884	0,872 (base des calculs)
»	0,182	»	»	»	»	0,875	0,874	»
0,10	0,222	0,077	0,077	0,846	0,846	0,871	»	»
»	0,330	»	»	»	»	0,868	0,868	»
0,20	0,500	0,089	0,086	0,822	0,828	0,862	»	0,850
»	0,571	»	»	»	»	0,859	0,858	»
»	0,750	»	»	»	»	0,856	0,853	»
0,40	1,333	0,108	0,104	0,784	0,792	0,845	0,839	0,828
0,60	3,000	0,118	0,112	0,764	0,776	0,833	0,818	0,816

La contraction 0,058 pour des volumes égaux des deux gaz est celle qui a été donnée par l'observation dans la série d'expériences relatives à l'influence de l'excès de l'un des corps. Les séries d'expériences relatives à l'influence de la température et de la pression donnent pour la contraction des valeurs un peu différentes : c'est pour cela que nous avons refait le calcul avec la contraction 0,064 qui semble être à peu près la plus forte qu'on puisse admettre.

Fig. 54. — Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation de la combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorydrique en présence d'un excès de l'un des gaz composants.



Échelles : 10 millimètres pour chaque équivalent en excès ; 5 millimètres pour 0,1 de la masse dissociée.

La théorie donne des résultats qui, tout en étant d'accord d'une manière générale avec ceux de l'expérience, sont notablement plus forts en valeur absolue, mais ces différences se conçoivent facilement.

D'abord, la théorie suppose que les gaz employés suivent la loi de Mariotte; or, cela n'a certainement pas lieu pour l'acide chlorhydrique et surtout pour l'oxyde de méthyle qui, dans les expériences de M. Friedel, faites pour cette série à la température ordinaire, sont très près de leur point de liquéfaction. On peut remarquer que l'écart entre les résultats de la théorie et de l'expérience s'amoindrit lorsque l'acide chlorhydrique est en excès; c'est précisément celui des deux gaz qui, étant le moins facilement liquéfiable, doit se rapprocher davantage de la loi de Mariotte.

En second lieu, les expériences de M. Friedel ne peuvent être regardées que comme approximatives. On peut remarquer, par exemple, que la contraction 0,058 observée pour le cas où l'un des éléments est en excès et où la pression est voisine de 760 millimètres conduit à une valeur de la fraction de dissociation $\frac{y}{p} = 0{,}884$ pour le cas d'équivalents égaux, tandis que les mesures de densité faites pour ce cas à la pression de 760 millimètres donnent $d = 1{,}550$, ce qui conduit par le calcul à $\frac{y}{p} = 0{,}860$ (voir mémoire de M. Friedel, *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIV, p. 244 et 247).

Les écarts de la compressibilité de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique par rapport à la loi de Mariotte, doivent surtout affecter la série d'expériences relatives à l'influence de la pression sur la densité du mélange gazeux. Lorsque la pression augmente, la dissociation diminue et il en résulte une augmentation dans la densité du mélange ramenée par le calcul à 0° et 760 milli-

mètres. Mais en même temps, la densité augmente plus que ne l'indiquerait la loi de Mariotte. L'augmentation constatée par l'expérience est due à ces deux causes distinctes, l'une physique, l'autre chimique, qu'on ne peut pas séparer. Les expériences de M. Friedel doivent donc tendre à exagérer l'influence de la pression sur la dissociation; elle est incomparablement plus grande pour l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique que pour l'hydrogène et la vapeur d'iode.

On voit en même temps, d'après ces considérations, que la valeur de β calculée tout à l'heure est trop grande; il faudrait en réalité la rapprocher de 1; les résultats relatifs à l'influence de l'excès de l'un des éléments resteraient presque exactement les mêmes, ainsi qu'on l'a vu dans les tableaux ci-dessus.

108. Dissociation du bicarbonate de chaux. — (Voir Ire partie, n° 39). I. — Appliquons notre théorie générale à la dissociation des dissolutions de bicarbonate de chaux et de bicarbonate de baryte, étudiée avec tant de soin par M. Schlœsing. On a dans un litre d'eau un certain poids p de carbonate de chaux en dissolution; il reste constant parce que l'eau est toujours maintenue en présence d'un excès de carbonate de chaux non dissous. Cette eau est placée en présence d'une atmosphère d'acide carbonique dont la tension reste constante pendant toute l'expérience: il en résulte un poids x de gaz dissous dans un litre d'eau, x étant sensiblement proportionnel à la tension de l'acide carbonique gazeux dans l'atmosphère ambiante. L'acide carbonique ainsi dissous se combine en partie au carbonate neutre dissous lui-même et donne un poids y de bicarbonate qui reste à l'état de dissolution. On peut admettre au contraire que l'acide carbonique ne se combine pas sensiblement au carbonate neutre en excès resté non dissous, car c'est seulement dans les dissolutions que le contact est intime et immédiat.

Pour déterminer la relation entre y et x remarquons que l'équilibre qui s'établit ici presque instantanément n'a lieu que parce que, dans un temps donné, il y a autant de bicarbonate formé que de bicarbonate décomposé. C'est la chaleur qui produit la décomposition, quoique l'expérience se fasse aux températures ordinaires; c'est l'affinité chimique qui produit la combinaison. Le poids de bicarbonate détruit dans un temps donné est donc proportionnel à sa masse y. Le poids de bicarbonate formé dans le même temps dépend des masses p et x de carbonate neutre et d'acide carbonique en état de réagir l'une sur l'autre (l'acide carbonique est toujours en grand excès) : d'après ce que nous avons développé, ce poids de bicarbonate est proportionnel au produit de certaines puissances des masses p et x (1), par exemple à $p^\beta x^\beta$. On peut donc écrire l'égalité:

$$p^\beta x^\beta = k'y,$$

β et k' étant des constantes.

(1) Nous remplaçons ici par les poids absolus les nombres de molécules qui avaient été employés dans la théorie générale, car ces deux quantités sont évidemment proportionnelles.

En appelant k la quantité $\frac{k'}{p^\beta}$ qui est constante pour une même température, il vient :

$$x^\beta = k\, y.$$

C'est précisément l'équation à laquelle M. Schlœsing est arrivé par l'expérience, car il a trouvé :

Pour le carbonate de chaux...... $x^{0,37866} = 0,92128\ y$,
— de baryte..... $x^{0,38045} = 0,534726\ y$,

et il a annoncé une loi analogue pour un grand nombre d'autres sels.

On voit que dans la réaction de l'acide carbonique sur les carbonates de chaux et de baryte, l'exposant β a une même valeur, soit 0,38.

On peut s'étonner de voir cette constante β prendre ici une valeur aussi différente de celle qu'on a trouvée pour les systèmes gazeux, mais il s'agit de systèmes liquides : les conditions sont tout autres ; les molécules étant beaucoup plus rapprochées, le rayon d'activité chimique est sans doute comparable à l'intervalle moléculaire, même à de faibles pressions.

La comparaison des nombres que donne l'expérience avec ceux qui résultent des formules est donnée par les tableaux numériques et par les tracés graphiques ci-dessous ; les calculs sont empruntés au Mémoire de M. Schlœsing.

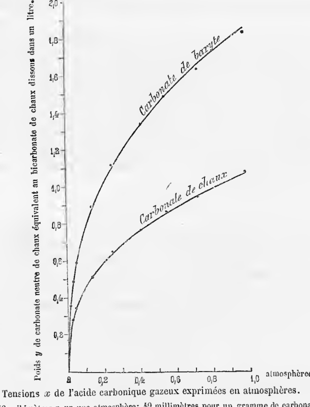
ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LE CARBONATE DE CHAUX

Tensions x d'acide carbonique exprimées en atmosphères.	Poids y (en grammes) de carbonate neutre de chaux contenu dans le bicarbonate de chaux dissous dans un litre d'eau.	
	Trouvé.	Calculé.
—	—	—
atm.	gr.	gr.
0,00050	0,0615	0,061
0,00081	0,0719	0,073
0,00333	0,1241	0,125
0,01387	0,2100	0,215
0,0282	0,2834	0,281
0,0501	0,3469	0,349
0,1422	0,5199	0,519
0,2538	0,6503	0,646
0,4167	0,7748	0,779
0,5533	0,8724	0,868
0,7297	0,9589	0,963
0,9841	1,0729	1,079

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LE CARBONATE DE BARYTE

Tensions x d'acide carbonique exprimées en atmosphères.	Poids y (en grammes) de carbonate neutre de baryte contenu dans le bicarbonate de baryte dissous dans un litre d'eau.	
	Trouvé.	Calculé.
atm.	gr.	gr.
0,000504	0,100	0,104
0,000808	0,1259	0,125
0,00332	0,2145	0,213
0,01387	0,3687	0,367
0,0286	0,4844	0,484
0,0499	0,597	0,598
0,1417	0,898	0,889
0,2529	1,121	1,109
0,4217	1,343	1,347
0,5529	1,493	1,493
0,7292	1,645	1,658
0,9816	1,838	1,857

Fig. 55. — Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour la dissociation d'une dissolution de bicarbonate de chaux en présence d'une atmosphère d'acide carbonique de pression variable.



Tensions x de l'acide carbonique gazeux exprimées en atmosphères.

Échelles: 49 millimètres pour une atmosphère; 49 millimètres pour un gramme de carbonate neutre de chaux dissous à l'état de bicarbonate dans un litre d'eau.

§ 2. — DISSOCIATION DES SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

109. Théorie générale. — Considérons un système non homogène formé par un corps composé et les produits de sa dissociation. Supposons, par exemple, que l'on chauffe du carbonate de chaux à l'état de morceaux compacts, comme dans les expériences classiques de M. Debray.

« Dans un pareil système, dit M. Berthelot, le gaz qui se dégage, au lieu de » demeurer continuellement et dans toutes ses parties en contact avec le corps » dont il est séparé et avec le composé qui subsiste, ne reste en contact avec » ces deux corps que par une surface limitée; là seulement peuvent entrer en » jeu les forces qui tendent à renverser la réaction et qui en déterminent la » limitation (*Annales de chimie et de physique*, octobre 1869, p. 140). » Le phénomène observé est la résultante de deux actions inverses; si le carbonate de chaux se décompose, l'acide carbonique peut se combiner à la chaux; seulement les réactions qu'il y a lieu de considérer ici sont des réactions *superficielles*.

Soient dans un volume V, porté tout entier à la même température, P le poids total du système, et (P—Y) le poids actuel du carbonate de chaux; il a déjà donné ainsi, d'après les valeurs des équivalents, $\frac{28}{50}$ Y de chaux et $\frac{22}{50}$ Y d'acide carbonique répandu dans le volume V. La tension de ce gaz est $\frac{22}{50}\frac{Y}{V}$.

1° La combinaison partielle de l'acide carbonique déjà formé avec la chaux déjà mise en liberté s'effectue exclusivement à la surface des morceaux de calcaire. Ces morceaux sont recouverts, sur toute leur étendue, d'une sorte d'enduit plus ou moins épais de chaux caustique, mais c'est seulement sur la dernière couche superficielle que tend à s'exercer l'action de l'acide carbonique. La quantité $(dY)_2$ de carbonate de chaux ainsi reformé dans le temps dt est donc, d'après les principes admis, proportionnelle d'un côté à cette même surface S, de l'autre à la *tension* de l'acide carbonique ou à une fonction f de cette tension. On a ainsi :

$$(dY)_2 = b\,S\,f\left(\frac{Y}{V}\right)dt.$$

2° La décomposition du carbonate de chaux peut se faire à l'intérieur même des morceaux compacts de calcaire, mais l'acide carbonique qui tend à se former dans l'intérieur de ces morceaux doit, avant de se dégager, traverser les différentes couches déjà plus ou moins décomposées; il peut s'y recombiner avec la chaux, et l'intérieur de la substance se trouve ainsi être le siège d'une foule de réactions qui se passent chacune pour leur compte. Le dégagement définitif et seul mesurable est celui qui se fait à la surface S présentée par le calcaire à l'absorption de la chaleur; c'est celui de l'acide carbonique qui se répand dans le volume V non occupé par le carbonate de chaux. Nous admettrons donc que cette quantité de gaz dégagé $(dY)_1$ est proportionnelle à la surface S, et nous poserons :

$$(dY)_1 = a\,S\,dt.$$

Réunissons les effets des deux actions élémentaires, il vient :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = aS - bSf\left(\frac{Y}{V}\right) = S\left[a - bf\left(\frac{Y}{V}\right)\right].$$

Lorsque l'équilibre sera atteint, on aura $\frac{dY}{dt} = o$, ou :

$$f\left(\frac{Y}{V}\right) = \frac{b}{a}.$$

Ainsi, *le phénomène est limité par une tension* $\frac{Y}{V}$ *qui est constante quels que soient le poids et l'état de division du calcaire employé;* c'est ce que montrent les expériences de M. Debray.

Seulement, toutes choses étant égales d'ailleurs, on tendra vers la limite d'autant plus vite que l'état de division, c'est-à-dire la surface S correspondant à un même poids, sera plus grand.

Les constantes a et b dépendent, bien entendu, et de la température et de la nature du corps considéré.

Dans les expériences de M. Debray, la décomposition du carbonate de chaux paraît assez rapide pour qu'on ne puisse pas apprécier l'influence du temps. Mais on peut citer plusieurs autres exemples de dissociation où le phénomène est assez lent pour qu'on puisse en suivre la vitesse; c'est ce qui a lieu pour le carbonate d'ammoniaque anhydre étudié par M. Naumann (1) (voir Ire partie, n° 27). Les déterminations nombreuses faites par ce savant montrent très nettement l'influence de la température, et même de la masse, sur les vitesses de décomposition et de recomposition; à une même température, plus on approche de la limite, plus la réaction devient lente; c'est exactement ce qu'indique la théorie. Les expériences de M. Naumann sur les sels efflorescents fournissent d'autres exemples de dissociations très lentes à se produire (voir Ire partie, n° 14, III).

110. Acide carbonique et ammoniac. — (Voir Ire partie, n° 27.) La combinaison partielle de l'acide carbonique et de l'ammoniac anhydre, étudiée expérimentalement par M. Naumann (1) et par M. Hortsmann, est un exemple très net d'un cas de dissociation où les deux éléments entrent en combinaison avec des volumes gazeux, c'est-à-dire des poids atomiques différents. On sait en effet que 2 volumes d'acide carbonique s'unissent à 4 volumes d'ammoniac, soit 1 molécule d'acide carbonique à 2 molécules d'ammoniac. Il n'y a plus alors symétrie d'action entre les deux éléments ; aussi l'expérience montre que dans ce cas, l'action de masse ne se fait pas sentir avec la même intensité suivant que c'est l'un ou l'autre des deux éléments qui est en excès.

(1) Le mémoire de M. Naumann, publié dans le cahier d'octobre 1871 des *Annalen der Chemie und Pharmacie*, porte comme date de publication le 4 novembre 1871 : il est postérieur par conséquent au résumé de mes travaux sur le phosphore inséré dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 25 septembre, 2 octobre et 23 octobre 1871

La théorie générale présentée ci-dessus exprime cette dissymétrie d'action d'une manière très nette, par l'évaluation de la quantité de composé formé (voir n° 98). On peut admettre que si p et p' sont les poids des deux gaz pour l'unité de volume, la quantité de composé formé pendant l'unité de temps est proportionnelle à pp'^2.

Dans le cas particulier qui nous occupe, appelons :

p_2 la pression partielle exercée par l'acide carbonique libre,
p_3 — — l'ammoniac libre.

Les pressions sont proportionnelles aux poids p et p' dans l'unité de volume : la quantité de composé formé dans l'unité de temps peut donc, en appelant K' une constante, se représenter par

$$K'p_2.p_3^2.$$

Mais en même temps que les deux gaz s'unissent, le composé formé se détruit en partie par l'action de la chaleur. La quantité des deux gaz redevenus libres ne dépend que de la chaleur reçue par la masse du composé déjà formé ; comme ce composé est solide, on peut répéter ici ce que nous avons dit à propos de la dissociation du carbonate de chaux ; il n'y a pas lieu de se préoccuper des réactions qui se passent, chacune pour leur compte, dans l'intérieur de la masse. Le dégagement définitif et seul mesurable de gaz est celui qui se fait à la surface S. Il est donc indépendant de la composition de l'atmosphère ambiante et par conséquent, pour une même température, nous pouvons le représenter par une constante K.

Dès lors l'équilibre, atteint lorsqu'il se forme autant de composé qu'il s'en détruit, est caractérisé par l'équation suivante

$$K = K'p_2.p_3^2,$$

ou en posant : $\frac{K}{K'} = C$:

$$p_2.p_3^2 = C.$$

D'après cette équation, la pression partielle de l'un des gaz doit diminuer quand celle de l'autre augmente, mais la diminution ne se fait pas sentir autant pour l'un des gaz que l'augmentation pour l'autre.

Afin de pouvoir comparer les résultats de cette formule avec ceux de l'expérience, nous la transformerons en y introduisant deux nouvelles quantités : la pression P correspondant à l'excès de l'un des gaz : la pression partielle p_1 exercée par l'ensemble du gaz qui se trouve en moindre quantité et de la quantité équivalente de l'autre gaz ; p_1 est ainsi la pression correspondante à la quantité de composé *possible* dans le mélange gazeux.

Considérons par exemple le cas où l'acide carbonique p_2 est en excès par rapport à l'ammoniac p_3 ; comme 1 volume d'acide carbonique se com-

bine à 2 volumes d'ammoniac, la quantité de composé *possible* correspond à $p_3 + \frac{1}{2}p_3 = \frac{3}{2}p_3$, et l'acide carbonique en excès, par rapport à ce composé possible, correspond à $\left(p_2 - \frac{1}{2}p_3.\right)$ On a donc :

$$p_1 = \frac{3}{2}p_3,$$

$$P = p_2 - \frac{1}{2}p_3.$$

On tire de là :

$$p_3 = \frac{2}{3}p_1,$$

$$p_2 = P + \frac{1}{3}p_1.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation obtenue plus haut, on a :

$$\frac{4}{9}p_1^2\left(P + \frac{1}{3}p_1\right) = C.$$

Dans le cas où l'ammoniac serait en excès, on trouverait de même :

$$\frac{1}{3}p_1\left(P + \frac{2}{3}p_1\right)^2 = C.$$

Dans le cas où les deux gaz sont en proportions équivalentes, on a $P = o$ et p_1 devient la tension de vapeur p due à la dissociation du composé solide placé dans le vide; les deux équations se réduisent alors à :

$$\frac{4}{27}p^3 = C,$$

de sorte que la constante C est égale à $\frac{27}{4}p^3$. Les équations peuvent donc s'écrire :

Acide carbonique en excès : $\frac{4}{9}p_1^2\left(P + \frac{1}{3}p_1\right) = \frac{4}{27}p^3;$

Ammoniac en excès : $\frac{1}{3}p_1\left(P + \frac{2}{3}p_1\right)^2 = \frac{4}{27}p^3.$

Posons maintenant :

$$\frac{P}{p} = x \qquad \frac{p_1}{p} = y$$

Les équations prennent, toutes réductions faites, la forme suivante :

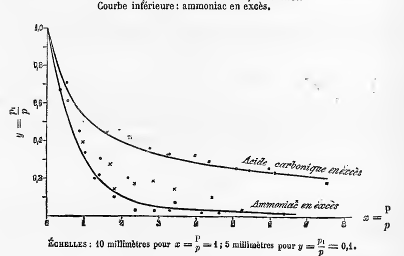
Acide carbonique en excès : $(3x + y)\, y^2 = 1$;

Ammoniac en excès : $y\left(\frac{3}{2}x + y\right)^2 = 1.$

Ces relations sont indépendantes de la constante C, c'est-à-dire de la valeur absolue de p ; ainsi la *loi qui exprime l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments est la même à toute température.*

Ces formules ont été obtenues par M. Horstmann par une méthode toute différente fondée sur la théorie mécanique de la chaleur (*Annalen der Chemie*, tome CLXXXVII, 12 mai 1877 ; voir également plus loin, IVe partie, chapitre II, § 3). MM. Guldberg et Waage y sont arrivés également par leur théorie sur la vitesse des combinaisons qui, sous ce rapport est semblable à la nôtre (*Journal für praktische Chemie*, année 1879, tome XIX, p. 106). Nous donnons ci-dessous, d'après M. Horstmann, sous forme numérique et sous forme graphique, la comparaison des résultats de ces formules théoriques avec ceux de l'expérience.

FIG. 56. Courbes représentant la comparaison de la théorie et de l'expérience pour l'action de l'ammoniac sur l'acide carbonique en présence d'un excès de l'un des deux gaz.
Courbe supérieure : acide carbonique en excès.
Courbe inférieure : ammoniac en excès.



ÉCHELLES : 10 millimètres pour $x = \frac{P}{p} = 1$; 5 millimètres pour $y = \frac{p_1}{p} = 0,1$.

ACIDE CARBONIQUE EN EXCÈS.			AMMONIAC EN EXCÈS.		
$x = \frac{P}{p}$	$y = \frac{p_1}{p}$		$x = \frac{P}{p}$	$y = \frac{p_1}{p}$	
	OBSERVÉ.	CALCULÉ.		OBSERVÉ.	CALCULÉ.
0,52	0,71	0,68	0,36	0,67	0,67
0,98	0,51	0,53	0,54	0,61	0,54
1,59	0,45	0,43	0,86	0,45	0,36
2,22	0,42	0,38	0,92	0,39	0,34
2,79	0,36	0,34	1,00	0,34	0,30
3,28	0,32	0,31	1,24	0,20	0,23
3,30	0,33	0,31	1,41	0,22	0,19
3,93	0,32	0,28	1,44	0,30	0,18
4,37	0,29	0,27	1,68	0,27	0,14
5,10	0,26	0,25	1,78	0,10	0,13
5,43	0,24	0,24	2,15	0,20	0,09
5,99	0,25	0,23	2,33	0,17	0,07
6,14	0,23	0,22	2,36	0,03	0,07
7,52	0,18	0,20	2,84	0,18	0,05
			2,88	0,03	0,05
			3,31	0,03	0,04
			3,43	0,14	0,04
			3,47	0,07	0,04
			4,15	0,02	0,03
			4,43	0,10	0,03
			4,61	0,02	0,03
			5,24	0,03	0,03
			6,42	0,02	0,02
			6,71	0,08	0,02

CHAPITRE IV

Transformations allotropiques

111. Rapprochements entre les transformations allotropiques et la dissociation. — On peut étendre aux transformations allotropiques la théorie que nous venons d'établir pour la dissociation. La base de ce rapprochement nous sera fournie avant tout par les phénomènes thermiques : lorsque l'un des états allotropiques se change en l'autre, il y a en effet pour l'une des transformations absorption et pour l'autre dégagement de chaleur : l'un des deux phénomènes rappelle donc la décomposition d'un corps composé, et l'autre la combinaison de deux éléments. Il s'agit en quelque sorte de la dissociation d'un corps simple.

De même que pour la dissociation, il faut distinguer entre les systèmes homogènes et non homogènes.

§ 1. — TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DES SYSTÈMES HOMOGÈNES.

112. Prenons pour exemple la transformation allotropique que paraît éprouver la vapeur d'iode à de très hautes températures et pour laquelle les expériences récentes de MM. Crafts et F. Meier permettent de suivre numériquement l'influence de la température et de la pression (voir Ire partie, n° 10).

La vapeur d'iode a une densité qui diminue progressivement entre 700 et 1500 degrés pour devenir égale à la moitié de la densité 8,786 observée à des températures moins élevées. Regardons comme une combinaison de 2 atomes d'iode la transformation inverse que la vapeur subit par le refroidissement : cette combinaison a lieu avec condensation de moitié.

On voit que les conditions sont exactement les mêmes que pour la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorydrique : on peut dès lors suivre par le calcul l'influence de la pression sur la limite en introduisant comme densité 2δ de la combinaison gazeuse le nombre 8,786.

I. — On satisfait ici très sensiblement aux indications de l'expérience en prenant la plus simple des formules, telle que l'indique la théorie fondée sur la probabilité de rencontre des molécules, c'est-à-dire en supposant que la constante β soit exactement égale à 1.

L'équation générale qui exprime l'influence de la pression sur la limite de la

transformation est d'après ce que nous avons vu pour la réaction de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorydrique (n° 107) :

$$\frac{1-\frac{y}{p}}{1-\frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2\beta}} \frac{(\mathrm{P}d)^{2\beta-1}}{(\mathrm{P}_1 d_1)^{2\beta-1}} \qquad (1)$$

et la formule qui lie la fraction de transformation $\frac{y}{p}$ à la densité d observée pour tout l'ensemble du système est :

$$\frac{y}{p} = \frac{2\delta}{d} - 1 = \frac{8{,}786}{d} - 1. \qquad (2)$$

Dans le cas particulier où $\beta = 1$, l'équation générale se réduit à :

$$\frac{1-\frac{y}{p}}{1-\frac{y_1}{p_1}} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right)^{2}}{\left(\frac{y_1}{p_1}\right)^{2}} \frac{\mathrm{P}d}{\mathrm{P}_1 d_1}. \qquad (3)$$

Appliquons cette équation aux observations faites par MM. Crafts et F. Meier à la température de 1250°. Prenons comme unique donnée la densité obtenue à une pression intermédiaire entre les pressions extrêmes de l'expérience, soit 5,54 pour $\mathrm{P} = 0^{\text{atm}},4$: on en déduit par la formule (2) :

$$\text{Pour } \mathrm{P}_1 = 0{,}4 \text{ et } d_1 = 5,54 \qquad \frac{y_1}{p_1} = 0{,}586$$

et l'équation (3) devient alors, tous calculs faits :

$$\frac{y}{p} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4{,}780\ \mathrm{P}}}.$$

Voici quelles sont d'après cette formule les densités auxquelles conduit l'application de l'équation (2) :

Pressions exprimées en atmosphères	Fraction de transformation $\frac{y}{p}$ à 1250° d'après la théorie.	Densités d à 1250°.	
		D'après la théorie.	D'après l'expérience
1,0	0,42	6,21	5,89
0,4	0,586 (donnée)	5,54 (donnée)	5,54
0,3	0,64	5,35	5,30
0,2	0,72	5,12	5,07
0,1	0,82	4,82	4,72

Les différences sont à très peu près de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences.

Pour la température de 900 degrés, voici les résultats d'un calcul analogue :

Pressions exprimées en atmosphères	Densités d à 900°	
	D'après la théorie.	D'après l'expérience.
1,0	8,13	7,8 (1)
0,4	7,8 (donnée)	7,8 ?
0,3	7,67	7,4 ?
0,2	7,47	7,2
0,1	7,05	6,6

II. — On peut chercher à rapprocher davantage les résultats de la théorie de ceux de l'expérience en compliquant les formules, c'est-à-dire en supposant la constante β différente de 1.

On détermine alors sa valeur en empruntant à l'expérience une donnée de plus, c'est-à-dire en appliquant l'équation (1). Le calcul se fait alors absolument comme pour l'action de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique. Voici les résultats que l'on obtient pour β suivant les données dont on part :

Température de 1250° $\begin{cases} P = 0^{atm},4 & d = 5,54 & \frac{y}{p} = 0,586 \\ P_1 = 0,1 & d_1 = 4,72 & \frac{y_1}{p_1} = 0,861 \end{cases}$ d'où $\beta = 1,135$

Température de 900° $\begin{cases} P = 0,4 & d = 7,80 & \frac{y_1}{p_1} = 0,126 \\ P_1 = 0,1 & d_1 = 6,60 & \frac{y}{p} = 0,331 \end{cases}$ d'où $\beta = 1,549$

(1) Les densités correspondant à la pression de 1 atmosphère ont été déterminées par MM. Crafts et F. Meier, dans une première série d'expériences (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 22 mars 1880, p. 691). Ils ont trouvé :

Températures.	Rapport de la densité observée à la densité ordinaire.
445°	0,995
830-880, soit 855°	0,92
1020-1050, soit 1035°	0,80
1275°	0,66
1390°	0,60

J'en conclus par interpolation graphique :

Pour 900°	0,89	d'où densité = 7,82
Pour 1250°	0,67	5,89

M. Troost a trouvé pour densité à 1250 degrés et à la pression de 1 atmosphère 5,7.

Les densités correspondant à des pressions comprises entre $0^{atm},4$ et $0^{atm},1$ ont été déterminées par MM. Crafts et Meier dans une seconde série d'expériences, dont les résultats ont été donnés seulement sous forme graphique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 3 janvier 1881, p. 41). Les résultats présentent quelques anomalies par rapport à la première série. C'est ainsi qu'à 900 degrés, les densités seraient les mêmes à 1 atmosphère et à $0^{atm},4$, au lieu de décroître d'une manière continue avec la pression.

Température de 1250°	$P = 1,0$	$d = 5,89$	$\frac{y}{p} = 0,492$	d'où $\beta = 0,972$
	$P_1 = 0,1$	$d_1 = 4,72$	$\frac{y_1}{p_1} = 0,861$	
Température de 900°	$P = 1,0$	$d = 7,73$	$\frac{y}{p} = 0,137$	d'où $\beta = 0,860$
	$P_1 = 0,1$	$d_1 = 6,60$	$\frac{y_1}{p_1} = 0,331$	

On voit que la constante β, quelles que soient les données dont on parte, est peu différente de l'unité.

La constante étant ainsi déterminée pour une température donnée, on peut, en suivant la marche indiquée, calculer la fraction de transformation à une pression quelconque. Voici les résultats obtenus pour la température de 1250 degrés, en prenant $\beta = 1,135$:

Pressions exprimées en atmosphères	Fraction de transformation $\frac{y}{p}$ à 1250°		Densité d à 1250°.	
	Théorie ($\beta = 1,135$)	Expérience	Théorie ($\beta = 1,135$)	Expérience
0,4	0,586 (donnée)	0,586	5,54 (donnée)	5,54
0,3	0,653	0,658	5,32	5,30
0,2	0,741	0,733	5,05	5,07
0,1	0,861 (donnée)	0,861	4,72 (donnée)	4,72

§ 2. — TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DES SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

113. Pour préciser, nous prendrons le cas de la transformation allotropique du phosphore : c'est le phénomène dont j'ai présenté la théorie (*Annales de chimie et de physique*, 1872, tome XXVII) à la suite des expériences rapportées plus haut. Le raisonnement est du reste très général.

114. Théorie générale de la transformation allotropique du phosphore. — Considérons un poids p de phosphore placé dans un vase clos où l'espace libre soit de 1 litre et qui soit porté tout entier à la même température. Supposons qu'à l'instant considéré, on ait sur ce poids p un poids y de phosphore ordinaire et $(p - y)$ de phosphore rouge. Nous admettons pour commencer que la température soit assez élevée ou les poids assez petits pour que la *totalité du phosphore ordinaire soit à l'état de vapeur* au lieu d'être en partie à l'état liquide (1) ; nous supposerons en outre que le phosphore rouge garde toujours un même état de division : sa surface libre sera alors sensiblement proportionnelle à son poids $(p - y)$, et on pourra les prendre l'un pour l'autre dans le raisonnement.

1° Le phosphore rouge, en se changeant en phosphore ordinaire, absorbe de la

(1) C'est ce qui avait lieu dans mes expériences, comme le montrerait une discussion détaillée.

chaleur. C'est donc la chaleur fournie par la source qui est la cause de cette transformation. Admettons que chaque particule de phosphore rouge ait à sa disposition la même quantité de chaleur, mise en circulation autour d'elle par l'action incessante de la source. Dès lors, chaque particule se transformera en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe à côté d'elle ; dans le temps dt, chacune émettra la même quantité de phosphore ordinaire ; si l'on considère la quantité de phosphore ordinaire dégagée par la somme $(p - y)$ de toutes les particules, elle sera proportionnelle à $(p - y)$. Ainsi la quantité $(dy)_1$ de phosphore rouge changé en phosphore ordinaire dans le temps dt, est :

$$(dy)_1 = a(p - y)\,dt.$$

2° Le phosphore ordinaire, en se changeant en phosphore rouge, dégage de la chaleur. Il s'agit donc ici d'une transformation dont les progrès sont complètement indépendants de l'action de la source de chaleur et qui est régie par une tout autre loi que la transformation précédente. Elle est l'analogue d'une combinaison, où les molécules se rapprochent et s'unissent en dégageant de la chaleur. Nous admettrons donc que la chaleur dégagée par le phosphore ordinaire, dans son changement en phosphore rouge, est due à la fixation de ses molécules, soit sur d'autres molécules de phosphore ordinaire, soit sur celles de phosphore rouge. De là deux hypothèses distinctes entre lesquelles l'*expérience* seule doit choisir.

La première hypothèse (1), d'après laquelle la vapeur de phosphore réagirait purement et simplement sur elle-même, indépendamment de la masse de phosphore rouge, donnerait pour la limite des résultats contraires à l'expérience : il n'y a donc pas lieu de s'y arrêter.

Supposons au contraire que la formation du phosphore rouge soit due à l'action de la vapeur de phosphore ordinaire sur le phosphore rouge déjà formé : la vapeur de phosphore ordinaire se concrète pour ainsi dire au contact de chacune des particules de phosphore rouge. La formation $(dy)_2$ du nouveau phosphore rouge résulte alors en quelque sorte de la combinaison des deux substances allotropiques, mais cette combinaison s'opère dans un système non homogène puisqu'on a ici un solide en présence d'une vapeur. Appliquons les règles générales posées pour la combinaison. Les masses agissantes sont proportionnelles :

(1) Si c'était la vapeur du phosphore ordinaire qui réagissait sur elle-même, la quantité de phosphore rouge formé dans l'unité de temps dépendrait uniquement de la tension de la vapeur de phosphore ordinaire ; elle en serait une certaine fonction $\varphi(y)$. On aurait alors pour la quantité transformée dans le temps dt :

$$dy_1 = b\,\varphi(y).$$

Il en résulterait que les deux actions élémentaires qui s'exercent simultanément pendant le temps dt s'équilibreraient mutuellement lorsqu'on aurait

$$a(p - y) = b\,\varphi(y).$$

La limite donnée par cette équation augmenterait indéfiniment avec le poids p, ce qui est absolument contraire à l'expérience.

On reste cependant libre de supposer que la vapeur de phosphore ordinaire réagisse non sur chaque particule de phosphore rouge, mais sur une couche de phosphore ordinaire qui doit se trouver condensée à la surface de cette particule par une sorte d'affinité capillaire.

pour le corps solide, à la surface ou ce qui revient au même, d'apres ce que nous avons supposé, au poids $(p - y)$ du phosphore rouge : pour la vapeur, à la tension y de la vapeur de phosphore ordinaire. Il est clair en effet que la vapeur contenue dans tout le volume de l'enceinte n'est pas tout entière en état de réagir sur le phosphore rouge : il n'y a à considérer que la portion située dans le rayon d'activité du phosphore rouge. Nous pouvons donc admettre que la quantité élémentaire $(dy)_2$ de phosphore ordinaire changée en phosphore rouge pendant le temps dt a pour expression :

$$(dy)_2 = b(p - y) . \varphi(y)\, dt.$$

Réunissons maintenant les effets des deux actions élémentaires inverses, l'une qui produit du phosphore ordinaire en absorbant de la chaleur, l'autre qui donne du phosphore rouge en dégageant de la chaleur. Nous aurons :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{(dy)_1 - (dy)_2}{dt} = a(p - y) - b(p - y)\varphi(y).$$

Il résulte de cette formule que l'équilibre sera atteint lorsqu'on aura :

$$\varphi(y) = \frac{a}{b}.$$

Ainsi le phénomène est caractérisé par l'existence d'une limite que l'on atteint en prenant l'un ou l'autre des deux systèmes inverses comme point de départ.

La vitesse de la transformation est donnée à chaque instant par la formule suivante où l désigne la limite :

$$\frac{\left(\frac{dy}{dt}\right)}{p - y} = b\,[\varphi(l) - \varphi(y)].$$

Le changement qui s'opère dans la proportion des deux états allotropiques devient donc d'autant plus lent qu'on approche davantage de la limite ; pour l'apprécier, il convient de le rapporter, comme on l'a fait dans cette formule, à l'unité de masse du phosphore rouge.

En fait, la fonction paraît peu différer de la simple loi de proportionnalité et l'on peut réduire la formule à :

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - by(p - y),$$

ou en posant $\frac{a}{b} = l$:

$$\frac{\left(\frac{dy}{dt}\right)}{p - y} = b(l - y).$$

Alors la *vitesse de transformation, rapportée à l'unité de masse du phosphore rouge, est à chaque instant proportionnelle à la différence entre la tension actuelle du phosphore ordinaire et la tension limite.*

115. Application aux expériences sur le phosphore ordinaire. — Comparons les indications de la théorie précédente avec les résultats donnés par l'expérience pour la température de 440 degrés dans le cas où la transformation allotropique s'effectue en partant du phosphore ordinaire. (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, § 6, p. 184; voir aussi plus haut, Ire partie, n° 5, III.)

En intégrant l'équation différentielle précédente et en employant les logarithmes ordinaires dont le module est 0,434, on a :

$$-0{,}434\ b(p-l)t = \log \frac{y-l}{p-y} + C.$$

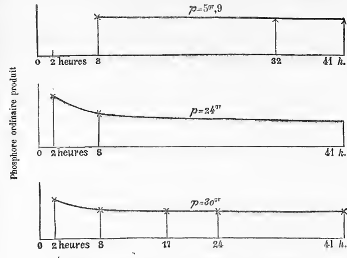
La constante l n'est autre que la limite donnée par toutes les expériences, soit 3^gr^,6 environ. La valeur de b la plus probable, d'après divers essais méthodiques, est 0,0115.

La constante C, introduite par l'intégration, ne peut pas se déterminer en supposant qu'on parte du phosphore ordinaire rigoureusement pur, car pour $y = p$, on a $dy = 0$. Cette difficulté algébrique rappelle l'action excitatrice si souvent nécessaire aux réactions qui dégagent de la chaleur (sursaturation, surfusion, chlore et hydrogène). Mais en fait, lorsque la température de 440 degrés s'établit, il y a déjà du phosphore rouge formé en quantité très notable, par suite des températures inférieures qui ont été nécessairement traversées auparavant; si l'on a une grande quantité de matière, il y a aussi du phosphore rouge formé au début par du phosphore ordinaire à l'état liquide, tandis que nous ne considérons ici que la transformation de la vapeur. Nous devrons donc, pour chaque valeur de p, considérer comme donnés les résultats d'une expérience, c'est-à-dire un système de valeurs de y et de t, et calculer ainsi la constante : pour chaque série, nous perdons ainsi une expérience.

Voici la comparaison des résultats de la théorie à ceux de l'expérience, sous forme numérique et sous forme graphique :

Valeurs de p (poids par litre).	Données.	Résultats.				
$p = 5^{gr},9$	$t = 8^h$	t........	32^h	40^h		
	$y = 5^{gr},3$	expérience.	$4^{gr},9$	4,7		
		théorie....	4,98	4,86		
$p = 24^{gr}$	$t = 2^h$	t........	8^h			
	$y = 7^{gr},0$	expérience.	4,40			
		théorie....	4,55			
$p = 30^{gr}$	$t = 2^h$	t........	8^h	17	24	41
	$y = 5^{gr},4$	expérience.	$3^{gr},9$ à 4	3,7	3,6	3,6
		théorie....	3,91	3,62	3,602	3,600

Fig. 57. — Courbe représentant les quantités de phosphore ordinaire persistant dans un litre au bout de différents temps pour un même poids p de phosphore ordinaire introduit.



Échelles : 2 millimètres pour une heure et pour un gramme.
Les résultats de l'expérience sont indiqués par une croix.

116. Application aux expériences où le phosphore rouge se transforme en présence du cuivre. — Considérons maintenant les expériences où l'on part du phosphore rouge, mais où on le chauffe en présence du cuivre, dans un vase clos porté tout entier à la même température (*Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, § 5, p. 172.; voir aussi plus haut, Ire partie, n° 5, VII). On réalise alors la séparation des deux actions inverses, car on peut admettre comme première approximation qu'il n'y a pas de phosphore ordinaire persistant et qu'il est absorbé par le cuivre aussitôt qu'il se produit. La formule se réduit alors à sa première partie qui exprime la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, et l'on a :

$$\frac{dy}{dt} = a\,(p^\circ - y).$$

Intégrons en supposant que pour $t = 0$, on ait $y = 0$; il vient :

$$\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -\,0{,}434\,a_o t.$$

Si cette formule est exacte, il faut, en l'appliquant aux différents résultats de l'expérience, obtenir pour a_o une même valeur. On trouve, tous calculs faits (1) :

Pour $t = 2$ heures	avec $\frac{y}{p} =$	0,47	$a_o = 0{,}28$
— 3 —	—	0,59	0,27
— 6 —	—	0,85	0,31

(1) Le calcul a été fait en tenant compte de l'influence qu'ont sur les résultats de l'expérience les températures qui précèdent 440 degrés, car quelle que soit la rapidité de l'échauffement, elles produisent déjà du phosphore ordinaire. Leur durée était de 1/2 heure et elles correspondaient à une absorption égale à environ 7 pour 100 du poids du phosphore rouge.

Ces nombres étant peu différents, la formule se trouve vérifiée.

La valeur de la constante a_0 ainsi obtenue est très différente de celle à laquelle on était arrivé en partant du phosphore ordinaire : elle s'applique en effet au phosphore rouge à l'état de poudre mobile, non encore aggloméré, par l'action inverse qui reproduit du nouveau phosphore rouge. Aussi, elle va servir avec la même valeur pour les expériences faites en chauffant du phosphore rouge dans le vide.

117. Application aux expériences où l'on chauffe du phosphore rouge dans le vide. — Arrivons maintenant aux expériences où l'on prend le phosphore rouge comme point de départ et où on le chauffe dans le vide, dans un espace limité porté tout entier à la même température. (*Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, § 77, p. 145, voir aussi plus haut, Ire partie, n° 5, IV.) Les formules précédentes ne suffisent plus pour représenter les faits de l'expérience, à cause de cet équilibre instable qui produit un maximum provisoire et que nous avons désigné sous le nom de perturbation. Une hypothèse complémentaire est nécessaire : il faut déterminer les variations incessantes que subissent alors les constantes a et b par suite du changement progressif qui a lieu non seulement dans l'état de division, mais encore dans la compacité du phosphore rouge. Sur chaque particule de phosphore rouge, il se condense du phosphore ordinaire qui, se changeant lui-même en phosphore rouge, relie entre elles les particules primitives et produit un empâtement progressif. Cette modification finit par faire passer les constantes a et b de leurs valeurs primitives (a_0, b_0) aux valeurs (a_n, b_n) qu'elles ont dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire et où l'état de compacité presque complète est atteint dès le début.

D'après cela, les variations da et db de a et de b proviennent du phosphore ordinaire qui, se déposant sur chaque particule, se transforme en phosphore rouge très cohérent. Or, dans le temps dt, cette quantité déposée est pour toute la masse $by(p-y)\,dt$, soit pour l'unité de poids $by\,dt$. D'ailleurs, nous pouvons admettre que la variation s'arrête à certaines valeurs finales a_n, b_n, qui sont les mêmes que pour le phosphore ordinaire. Nous poserons donc comme formules approchées :

$$\frac{da}{dt} = -\alpha\, by(a - a_n),$$
$$\frac{db}{dt} = -\beta\, by(b - b_n).$$

On a d'ailleurs toujours l'équation principale :

$$\frac{dy}{dt} = a(p-y) - by(p-y).$$

Ce sont ces trois équations simultanées qui déterminent la marche du phénomène. Elles contiennent six constantes a_n, b_n, α, β et les valeurs initiales a_0 et b_0 de a et b. Mais ces constantes sont loin d'offrir la latitude qu'on aurait avec

une simple formule empirique. En effet, les expériences faites en partant du phosphore ordinaire où l'on arrive presque immédiatement au phosphore rouge compact ont déterminé complètement a_n et b_n : la série d'expériences où le phosphore rouge est chauffé en présence du cuivre détermineront a_0, au moins à très peu près. On ne dispose donc plus que de b_0, α et β. La discussion des expériences montre très vite que α est très peu différent de β : on n'a donc plus que deux nombres arbitraires b_0 et $\alpha = \beta$. J'ai adopté :

$$a_0 = 0{,}31 \qquad b_0 = 0{,}0572 \quad \text{d'où} \quad \frac{a_0}{b_0} = 5{,}420$$

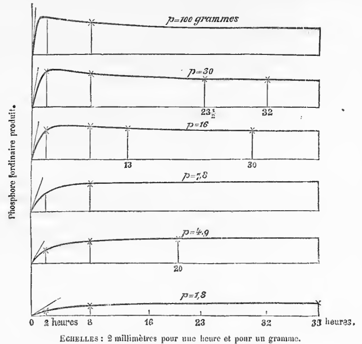
$$a_n = 0{,}0414 \qquad b_n = 0{,}0115 \qquad \frac{a_n}{b_n} = 3{,}600$$

$$\alpha = \beta = 2{,}8.$$

Les trois équations simultanées ne pourraient pas s'intégrer par les procédés connus jusqu'ici, mais le calcul, si laborieux qu'il soit, peut se faire par quadratures successives. Les résultats ainsi obtenus sont comparés avec ceux de l'expérience, soit par les tableaux numériques, soit par les courbes ci-dessous :

$p = 1^{gr},8$	$t =$	2^h	8	39	55		
	y (théorie)....	$0^{gr},76$	1,42	1,72	1,75		
	y (expérience).	0,80	1,33	1,72	1,77 ?		
$p = 4^{gr},9$	t............	2^h	8	20	39	55	83
	y (théorie)....	$1^{gr},81$	2,97	3,34	3,46	3,50	3,53
	y (expérience).	1,62	2,90	3,07?	3,30	3,20 à 3,30	3,32
$p = 7^{gr},8$	t............	8^h					
	y (théorie)....	$3^{gr},77$					
	y (expérience).	3,60					
$p = 16^{gr}$	t............	2^h	8	13	30	54	
	y (théorie)....	$3^{gr},86$	4,46	4,23	3,732	3,61	
	y (expérience).	3,67	4,60	4,02	4,03	3,60 ?	
$p = 30^{gr}$	t............	2^h	8	23½	32	47	
	y (théorie)....	$4^{gr},78$	4,41	3,73	3,65	3,61	
	y (expérience).	4,75	4,40	3,93	3,74	3,72	
$p = 100^{gr}$	t............	8^h					
	y (théorie)....	$4^{gr},207$					
	y (expérience).	4,20 ?					

FIG. 58. — Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire produit au bout de différents temps à 440 degrés par une quantité constante de phosphore rouge.



ECHELLES : 2 millimètres pour une heure et pour un gramme.
Les résultats de l'expérience sont indiqués par une croix.

118. Transformation du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation. — Les considérations développées au sujet du phosphore rouge chauffé dans le vide sont exactement applicables au cas où le phosphore rouge est chauffé à la pression atmosphérique, en présence d'un appareil de condensation. Les expériences faites à ce point de vue ayant présenté de grandes difficultés d'exécution, la comparaison devra être moins sévère que pour la série précédente.

Les déterminations se rapportent à la pression atmosphérique habituelle; celle-ci étant supposée de 760 millimètres, le poids h de vapeur de phosphore ordinaire qui remplit un espace de 1 litre est théoriquement de $2^{gr},12$, ce qui a été très sensiblement vérifié dans les expériences dont il s'agit. Tant que cette quantité de $2^{gr},12$ n'est pas atteinte, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire suit les mêmes lois que dans un espace vide porté tout entier à 440 degrés: les calculs précédents sont donc applicables. Dès que y est devenu égal à $2^{gr},12$, on doit prendre les équations sous la forme suivante afin d'exprimer que la tension de la vapeur de phosphore reste constante et correspond à un poids par litre de $2^{gr},12$:

$$\frac{dy}{} = a(p - y) - 2{,}12\, b(p - y),$$

et y joindre les relations :

$$\begin{cases} \dfrac{da}{dt} = -\alpha b.2,12\,(a - a_n) \\ \dfrac{db}{dt} = -\beta b.2,12\,(b - b_n) \end{cases}$$

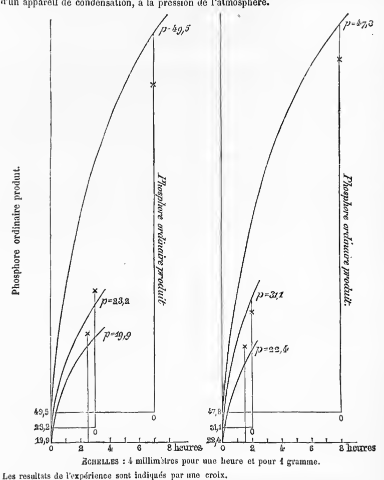
Au moyen de ces trois équations simultanées, *où les constantes sont les mêmes que pour les séries précédentes*, on peut suivre numériquement le phénomène dans toute son étendue. Elles montrent que l'influence de la perturbation se fait sentir d'une manière très notable, quoiqu'elle soit beaucoup moins sensible que dans les expériences faites en vase clos, où rien n'empêchait le phosphore ordinaire de prendre sa tension maximum.

La *transformation est indéfinie*, tandis que dans un espace vide, chauffé tout entier à la même température, elle était essentiellement limitée.

Les nombres et les courbes ci-après donnent la comparaison entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience (expériences décrites dans les *Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIX, IV, p. 168-172; voir plus haut, Ire partie, n° 5, VI):

p..............	49gr,5	47,8	31,1	23,2	22,4	19,9
t..............	7h	8	2	3	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$
y (expérience)...	21gr,9	23,6	7,7	9,2	6,4	7,3
y (théorie)......	25gr,48	25,92	8,53	8,24	5,24	6,46

Fig. 59. — Courbe représentant les quantités de phosphore ordinaire produit au bout de différents temps à 440 degrés par une quantité constante de phosphore rouge chauffé en présence d'un appareil de condensation, à la pression de l'atmosphère.



Échelles : 4 millimètres pour une heure et pour 1 gramme.

Les resultats de l'expérience sont indiqués par une croix.
Les axes des abscisses ont été placés les uns au-dessous des autres pour les différentes valeurs de p.
Chaque courbe est en réalité formée de deux courbes distinctes, qui se raccordent tangentiellement pour $y = 2{,}12$.

119. Transformation du phosphore ordinaire maintenu liquide. — On pourrait opérer la transformation allotropique dans des conditions telles que le phosphore ordinaire persistant ou produit restât liquide : c'est ce qui arriverait en chauffant la substance dans un tube scellé qu'elle remplirait complètement. Les mêmes raisonnements et par conséquent les mêmes formules paraissent être applicables : seulement les coefficients exprimant la vitesse de la transformation seraient sans doute différents. Nous ne connaissons pas d'expériences assez détaillées pour permettre de contrôler les formules dans ce cas spécial.

CHAPITRE V

Théorie de la dissociation d'après MM. Guldberg et Waage.

120. — La théorie de la dissociation dont nous venons de présenter différentes applications avait été publiée la même comme principe dès 1871 (M. G. Lemoine, *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* 29 octobre 1871). En 1879, MM. Guldberg et Waage en ont proposé une autre, où la vitesse des décompositions est évaluée d'une manière différente. Il nous paraît utile de reproduire textuellement cette nouvelle théorie, surtout au point de vue de ses résultats numériques (*Journal für praktische Chemie,* année 1879, tome XIX, p. 69).

121. Principes généraux. — I. — « Déjà en 1867, disent MM. Guldberg et Waage, nos propres expériences, jointes aux recherches antérieures, nous ont conduits à exprimer de la manière suivante la loi de l'action des masses dans les transformations chimiques:

» *Lorsque deux corps* A *et* B *se transforment en deux nouveaux corps* A′ *et* B′, *la force chimique avec laquelle* A *et* B *réagissent l'un sur l'autre est mesurée par la quantité des deux nouveaux corps* A′ *et* B′ *qui se forme dans l'unité de temps.*

» Nous appelons par *masse active* d'un corps, la quantité avec laquelle ce corps entre dans l'unité de volume du milieu où se produit la transformation chimique. A proprement parler, nous comprenons seulement dans cette masse active la quantité de corps qui est à l'intérieur de la sphère d'action; mais dans des circonstances identiques, cette sphère d'action peut être représentée par l'unité de volume.

» *La force chimique avec laquelle deux corps* A *et* B *réagissent l'un sur l'autre, est égale au produit de leurs masses actives par le coefficient d'affinité.*

» Par coefficient d'affinité (1), nous entendons un coefficient qui dépend de la nature chimique des deux corps ainsi que de la température. Si l'on désigne par p et q les masses actives de A et de B et par k le coefficient d'affinité, la force

(1) Voir sur ce sujet les *Études sur les affinités chimiques,* publiées en 1867, par MM. Guldberg et Waage, à Christiania, chez Brogger et Christie, comme programme de l'Université.

M. Ostwald a publié, en 1876, un mémoire sur le même sujet; il y développe des idées analogues et les applique aux relations d'affinité entre les acides et les bases (*Journal für praktische Chemie,* tome XVI, p. 385).

chimique qui agit entre A et B sera exprimée par kpq ; cette expression représente donc les quantités de A et de B qui sont dans l'unité de temps changées en A′ et B′.

II. — » Quand dans une transformation chimique A et B se changent en A′ et B′ et qu'inversement A′ et B′ se changent en A et B, il se produit un *équilibre quand la force chimique agissant entre* A *et* B *est égale à la force chimique agissant entre* A′ *et* B′.

» Si l'on désigne les masses actives de A′ et B′ par p' et q', et leur coefficient d'affinité par k', la force chimique qui agit entre A′ et B′ sera exprimée par $k'p'q'$. Cette formule représente, comme plus haut, les quantités de A′ et B′ qui, dans l'unité de temps, sont changées en A et B.

» La condition de l'équilibre est donc exprimée par l'équation :

$$kpq = k'p'q'.$$

» Les propositions que nous venons d'énoncer comprennent à elles seules la loi de l'action des masses et la condition de l'équilibre pourvu qu'on admette que l'on puisse négliger les forces secondaires (telle que serait l'action de A′ et de B′, soit sur A, soit sur B) ..... Cette loi de l'action de masse s'appliquant à des corps insolubles, solubles et gazeux, on se trouve conduit à la considérer comme une loi générale qui peut s'appliquer à toutes les réactions chimiques.

122. Théorie de l'action de masse en négligeant les forces secondaires. — » I. — Considérons une transformation chimique dans laquelle deux corps A et B se changent en deux nouveaux corps A′ et B′, en même temps que les deux corps A′ et B′ peuvent à leur tour se changer en A et B. Il suffit, pour expliquer les deux réactions, de considérer les forces d'attraction qui se produisent entre les corps ou leurs éléments en négligeant les forces secondaires, mais on doit se rendre compte en même temps des mouvements des atomes et des molécules.

» L'état d'équilibre, auquel on arrive par cette transformation chimique est un état *d'équilibre mobile* puisqu'il se produit simultanément deux réactions opposées, celle qui donne A′ et B′ et celle au contraire qui donne A et B. L'équilibre a lieu quand, dans l'unité de temps, il se forme autant de l'un des corps que de l'autre, ce qui est exprimé par l'équation :

$$A + B = A' + B'.$$

» Si la molécule A se compose des atomes ou molécules α et γ, ces atomes α et γ accompliront leurs mouvements propres à l'intérieur de la molécule A. En conséquence de ces mouvements particuliers, α et γ tantôt se rapprocheront et tantôt s'éloigneront l'un de l'autre, et dans certaines circonstances, ces mouvements atteindront une telle extension que la molécule A se scindera en ses deux éléments α et γ. La même chose a lieu pour les deux particules β et δ que

l'on peut considérer comme formant la molécule B. Maintenant, comme les molécules A et B ont chacune aussi leur mouvement propre, il arrivera que de temps en temps une molécule A se rencontrera avec une molécule B.

» Supposons qu'il arrive pour cette rencontre de A et de B des circonstances telles que α et γ aussi bien que β et δ se trouvent être tout à fait séparés l'un de l'autre ou qu'au moins la distance entre α et γ d'un côté, entre β et γ d'un autre côté ait atteint à peu près la limite de la sphère d'action; dans ces conditions, les forces chimiques d'attractions entre β et γ, ainsi qu'entre α et δ auront seulement pour résultat la formation de deux nouvelles molécules A' et B':

$$A' = \alpha + \delta \qquad B' = \beta + \gamma.$$

» Mais, de la même manière, la rencontre de deux molécules A' et B' donnera lieu aussi à la formation de deux molécules A et B, toutes les fois que dans cette rencontre les particules α et δ d'un côté, et les particules β et γ d'un autre côté se trouveront tout à fait séparées l'une de l'autre, ou bien seront assez éloignées l'une de l'autre pour que les forces d'attraction entre α et γ et entre β et δ soient mises en état de réaliser la formation de la nouvelle molécule $A = \alpha + \gamma$ et $B = \beta + \delta$.

II. — » On peut appliquer les mêmes considération au cas où l'on a une *combinaison par addition* au lieu d'une double décomposition. Une molécule composée ABC peut dans certaines conditions se diviser en ses trois éléments A,B,C, pendant que simultanément les molécules séparées A,B,C peuvent reconstituer un certain nombre de molécules de la combinaison ABC.

» La vitesse avec laquelle s'accomplit la formation du nouveau corps peut être déterminée de la manière suivante. Désignons par p et q le nombre des molécules de A et de B dans l'unité de volume : la fréquence des rencontres des molécules de A et de B pourra être représentée par le produit pq. Si chaque rencontre des molécules séparées est également favorable à la formation du nouveau corps, la vitesse avec laquelle marche la réaction chimique ou en d'autres termes la quantité qui se transforme dans l'unité de temps, pourra être posée égale à φpq; on peut penser que ce coefficient de vitesse φ est indépendant de la température.

» Cette manière de voir, à laquelle conduit l'examen de la dissociation des gaz, peut être étendue à tous les états d'agrégation.

» Parmi les p molécules de A qui se trouvent dans l'unité de volume, il s'en trouvera en général seulement une fraction a en état de donner lieu à une transformation par suite de la rencontre avec les molécules de B. De même, parmi les q molécules de B qui sont contenues dans l'unité de volume, il y en aura seulement une fraction b qui se trouvera en état de donner lieu à une transformation par des rencontres avec A. Dans l'unité de volume, il y a donc ap molécules du corps A et bq molécules du corps B qui par leur rencontre seront transformées dans les nouveaux corps A' et B'. En conséquence, la fréquence des rencontres des molécules qui sont en état de se transformer peut être représentée par le

produit $ap.bq$ et la vitesse avec laquelle a lieu la formation du nouveau corps peut s'exprimer par la formule :

$$\varphi\ ap\ bq$$

ou kpq, en posant, pour abréger $k=\varphi.ab$.

» Mais on peut étendre encore davantage ces considérations, de manière à les employer pour toutes les réactions, indépendamment du nombre des corps qui y interviennent. Supposons par exemple que la formation du nouveau composé résulte de la rencontre de trois corps différents A, B, C ; soient p, q, r le nombre des molécules de ces corps contenues dans l'unité de volume ; soient a, b, c les coefficients propres à ces différents corps ; la vitesse de la réaction s'exprimera par :

$$\varphi.ap.bq.cr,$$

ou $kpqr$, en réunissant, pour abréger, tous les coeffficients en un seul.

» Supposons que l'on ait une combinaison d'addition correspondant à la formule $\alpha A+\beta B+\gamma C$, et formée de α molécules de A, de β molécules de B et de γ molécules de C ; la vitesse de la réaction prendra l'expression :

$$\begin{aligned}&\varphi.ap.ap\ldots\ bq.bq\ldots\ cr.cr\ldots\\&=\varphi.a^{\alpha}.p^{\alpha}.b^{\beta}.q^{\beta}.c^{\gamma}.r^{\gamma}\\&=\psi.p^{\alpha}.q^{\beta}.r^{\gamma}\end{aligned}$$

en réunissant tous les coefficients en un seul.

» Le coefficient de vitesse, aussi bien que les coefficients a, b, c qui s'établissent d'après la nature des corps, doivent être regardés comme dépendant de la température : l'expérience seule peut déterminer leurs relations avec elle.

III. — » Si la vitesse de la formation du nouveau corps est déterminée par les formules précédentes, on n'aura plus autre chose à faire pour obtenir les conditions d'un équilibre que d'écrire l'égalité des vitesses propres aux deux réactions contraires.

» Si l'on a besoin de connaître la vitesse absolue de la réaction, il suffit d'écrire quelle est la différence entre les vitesses des deux réactions contraires. On en déduit alors le temps nécessaire pour les progrès de la réaction (voir les exemples de calculs de ce genre dans les *Études sur les affinités chimiques*, publiées par MM. Guldberg et Waage, en 1867, à Christiania, pages 55 et 61 pour l'éthérification et les doubles décompositions salines).

IV. — » Les développements qui précèdent supposent qu'il n'est pas nécessaire de prendre en considération l'influence des actions secondaires. En fait, il semble qu'on peut les négliger lorsqu'il s'agit de dissolutions très étendues : les dissolutions satisfaisant à cette condition ont un caractère distinctif donné par les expériences de thermochimie, celui de ne pas présenter de nouveau dégagement de chaleur par l'addition d'eau.

» Nous devons maintenant examiner en détail différents systèmes de réactions chimiques et leur appliquer la théorie générale qui vient d'être exposée pour l'action de masse.

123. Dissociation d'un corps solide donnant par sa décomposition des corps qui sont tous gazeux. — I. — » Considérons un corps solide dont la composition peut être représentée par la formule $\alpha A + \beta B + \gamma C$ et qui par la dissociation se divise en α molécules de A, β molécules de B et γ molécules de C. Soit :

$$\alpha + \beta + \gamma = n.$$

» Le composé se trouvera ainsi scindé en n molécules. Soient p, q, r les quantités des différents éléments (supposées mises en liberté et exprimées en volumes gazeux) : la vitesse avec laquelle progresse la formation du composé solide sera exprimée par :

$$\varphi . (ap)^\alpha . (bq)^\beta . (cr)^\gamma,$$

ou en réunissant tous les coefficients dans une seule constante k :

$$k . p^\alpha . q^\beta . r^\gamma.$$

» La vitesse ψ avec laquelle se poursuit la dissociation est toujours la même pour une même température puisque la masse active du corps solide peut être regardée comme constante. Dans l'état d'équilibre, la vitesse avec laquelle la dissociation se poursuit doit être égale à la vitesse avec laquelle progresse la formation du corps solide, et l'on doit poser ainsi :

$$kp^\alpha . q^\beta . r^\gamma = \psi.$$

» Transportons la constante k dans le second membre de l'équation et remarquons que k aussi bien que ψ représentent des fonctions de la température ; on pourra écrire :

$$p^\alpha . q^\beta . r = f(t). \qquad (1)$$

» Admettons que les gaz suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et remarquons que les molécules des différents corps simples exercent pour un même volume des pressions égales ; on peut dès lors considérer la pression gazeuse totale π comme proportionnelle à la somme de toutes les molécules et l'on a ainsi :

$$\pi = h(p + q + r)$$

où h désigne une grandeur qui dépend de la température.

» D'après la composition de la combinaison toute formée, on a :

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n}.$$

» On en déduit :

$$\left\{\begin{aligned} p &= \frac{\alpha}{n}\frac{\pi}{h} \\ q &= \frac{\beta}{n}\frac{\pi}{h} \\ r &= \frac{\gamma}{n}\frac{\pi}{h} \end{aligned}\right. \qquad (2)$$

» Si l'on introduit ces valeurs dans l'équation et si l'on fait passer tous les coefficients dans le second membre, on peut écrire :

$$\pi^n = \mathrm{F}(t). \qquad (3)$$

» La conclusion est donc que la *pression des éléments gazeux est une fonction de la température.*

» ... L'équation obtenue montre donc que la dissociation d'un corps solide, ainsi que l'expérience l'a montré depuis longtemps, est tout à fait analogue à la vaporisation d'un liquide : la pression π correspond à la tension maximum d'une vapeur.....

II. — » Considérons maintenant le cas général où la dissociation d'un corps solide a lieu dans un espace où se trouvent déjà des quantités données de corps gazeux A,B,C. Au moment de l'équilibre, la masse active de chacun des corps gazeux sera égale à la somme de la masse gazeuse introduite primitivement et de celle qu'aura fournie la dissociation. Soient p',q' et r' les masses actives dans l'état d'équilibre ; on a d'après l'équation (1) :

$$p'^{\alpha}q'^{\beta}r'^{\gamma} = f(t).$$

» En divisant membre à membre par l'équation (1), on obtient :

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha}\left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta}\left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1. \qquad (4)$$

» Pour rendre plus commode l'application de cette équation, il faut y introduire la pression au lieu de la masse. Supposons, en plus de ce qui précède, qu'à l'origine de l'expérience, il y ait en présence les quantités p_0 et q_0 des corps A et B, tandis qu'il n'y a pas alors la moindre quantité du corps C en liberté. La pression π_0 exercée par p_0 et q_0 réunis est :

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

» La pression π' qui règne au moment de l'équilibre se composant des effets réunis des différentes pressions des corps gazeux A, B et C est :

$$\pi' = h(p' + q' + r).$$

» Maintenant on a :

$$\frac{p'-p_0}{\alpha}=\frac{q'-q_0}{\beta}=\frac{r}{\gamma}=\frac{p'+q'+r-(p_0+q_0)}{n}=\frac{\pi'-\pi_0}{nh}.$$

» Posons en outre:

$$\frac{p_0}{q_0}=\varepsilon.$$

» On aura :

$$\pi_0=hq_0(1+\varepsilon),$$

et :

$$q_0=\frac{\pi_0}{(1+\varepsilon)h}$$

$$p_0=\frac{\varepsilon\,\pi_0}{(1+\varepsilon)h}.$$

» On en déduit:

$$p'=\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\frac{\pi_0}{h}+\frac{\alpha}{n}\frac{\pi'-\pi_0}{h}$$

$$q'=\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\frac{\pi_0}{h}+\frac{\beta}{n}\frac{\pi'-\pi_0}{h}$$

$$r'=\frac{\gamma}{n}\frac{\pi'-\pi_0}{h}.$$

» Introduisons dans l'équation (4) ces valeurs que nous venons de trouver et en même temps celles de p, q, r données par l'équation (2); on obtient:

$$\left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\frac{n}{\alpha}\frac{\pi_0}{\pi}+\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)^{\alpha}\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\frac{n}{\beta}\frac{\pi_0}{\pi}+\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)^{\beta}\left(\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)^{\gamma}=1.$$

III. — » Le carbamate d'ammoniaque offre un exemple pour appliquer cette équation; il se décompose par la dissociation en 1 molécule d'acide carbonique et 2 molécules de gaz ammoniac.

» Si les expériences sont organisées de manière que l'acide carbonique soit en excès, on doit poser :

$A=0$	$B=$ acide carbonique	$C=$ ammoniac
$\alpha=0$	$\beta=1$	$\gamma=2.$

» En outre, on a $\varepsilon=0$, et comme $n=3$, il vient:

$$\left(3\,\frac{\pi_0}{\pi}+\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)\left(\frac{\pi'-\pi_0}{\pi}\right)^2=1.$$

» Si au contraire l'ammoniac est en excès, on aura :

$$B = \text{ammoniac} \qquad C = \text{acide carbonique}$$
$$\beta = 2 \qquad \gamma = 1$$

$$\left(\frac{3}{2}\frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right) = 1.$$

» Ces équations ont été données sous la même forme par M. Horstmann et se trouvent confirmées par ses expériences (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1877, tome CLXXXVII ; voir également ci-dessus, n° 110).

124. — Dissociation d'un gaz donnant par sa décomposition des produits gazeux. — I. — » Prenons un gaz M que l'on peut considérer comme une combinaison d'addition $\alpha A + \beta B + \gamma C$; la dissociation transformera une molécule de M en α molécules de A, β molécules de B et γ molécules de C. Soit maintenant $\alpha + \beta + \gamma = n$; une molécule de la combinaison se divise en n molécules des éléments. Appelons p, q et r les quantités des différents éléments dans l'unité de volume : la vitesse avec laquelle progresse la combinaison sera, (de même qu'au n° 114), exprimée par :

$$k . p^\alpha . q^\beta . r^\gamma .$$

» Considérons d'abord un cas spécial, en admettant que la dissociation vienne à l'instant même de se produire complètement (1), ce qui peut être réalisé pour les différentes températures par l'emploi de pressions suffisamment basses. Alors il est indifférent que la combinaison M soit solide ou gazeuse et l'équation précédente (1) du n° 114 peut être ici encore appliquée. Pour pouvoir expliquer suffisamment l'état d'équilibre dans ce cas où il s'est produit une dissociation complète, nous nous représenterons que, dans l'unité de temps il se forme toujours une certaine quantité de combinaison aux dépens des éléments, mais que aussitôt, dans le même temps, cette même quantité est détruite par la dissociation en redonnant les éléments libres. Cette quantité peut être regardée comme une fonction de la température et si nous la désignons par F (t), l'équation pourra s'écrire :

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma = k' \mathrm{F}(t).$$

» Considérons maintenant le cas général où, à côté des quantités p, q et r des éléments dissociés, il subsiste encore la quantité P de la combinaison toute formée ; on devra, d'après cela, poser la masse active de la combinaison

(1) Il va de soi que ce cas est un cas limite. Si l'on dépasse cette limite, les particules suivent les lois ordinaires qui régissent les mélanges des gaz. (Note de MM. Guldberg et Waage.)

toute formée au moment de l'équilibre égale à $P+F(t)$. La vitesse avec laquelle la dissociation progresse (1) doit donc s'exprimer par :

$$k'[P + F(t)],$$

et l'équation de l'équilibre devient

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k'[P + F(t)].$$

» Si l'on pose $\varphi = \frac{k'}{k}$, on a l'équation générale :

$$p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = \varphi[P + F(t)]. \qquad (1)$$

» Si le composé qui se forme est solide, la masse active P peut être regardée comme constante : dans ce cas, le second membre de l'équation est une fonction de la température seule, ce qui la rend identique à l'équation (1) du n° 114. Si, au contraire, la combinaison toute formée est gazeuse, P désigne la quantité de composé qui n'est pas encore dissociée, et P se trouve ainsi proportionnel à la pression partielle de ce résidu.

II. — » Étudions d'abord le cas où l'on part de la combinaison toute formée. Admettons qu'après l'équilibre, P soit la quantité (2) de combinaison toute formée et π sa pression partielle. Nous considérons les éléments dissociés comme formant un mélange gazeux dont la quantité, exprimée dans la même unité, est P' tandis que sa pression partielle est π'. Nous avons alors :

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p+q+r}{n} = P'$$

$$\pi = hP$$

$$\pi' = h(p + q + r) = h\,nP'$$

» Remplaçons les grandeurs p, q, r et P par ces valeurs dans l'équation (1) afin de passer des quantités aux pressions partielles ; on obtient

$$\pi'^{n} = C\varphi[\pi + hF(t)].$$

où C réunit les différents coefficients soit constants soit variables avec la température. Pour abréger, nous donnerons à cette équation la forme suivante :

$$\pi'^{n} = \psi(\pi + l) \qquad (2)$$

où ψ et l sont, d'après ce qu'on vient de dire, variables avec la température. Si

(1) Cette expression de la vitesse de la décomposition et le mode d'introduction des deux quantités différentes P et $F(t)$ nous paraissent très discutables.

(2) Ces quantités P et P' sont les volumes des gaz (nombres de molécules).

l'on pose dans cette équation $\pi = 0$, on obtient le cas limite où la dissociation arrive à être complète. La grandeur l désigne donc la pression partielle qui est exercée par la quantité de combinaison formée dans l'unité de temps.

» Si l'on exprime par z le degré de dissociation, c'est-à-dire le rapport de la quantité dissociée à la quantité primitive, on a :

$$z = \frac{P'}{P + P'} = \frac{\pi'}{n\pi + \pi'}.$$

» Si, en outre, on représente la pression totale par S, on a :

$$\pi + \pi' = S.$$

» De ces équations on déduit :

$$z = \frac{\pi'}{nS - (n - 1)\pi'}$$

$$\pi' = \frac{nz}{1 + (n - 1)z} 1.$$

» Enfin appelons d la densité physique de la combinaison, d' la densité du mélange des éléments et D la densité du mélange gazeux total, on a :

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi'} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'}.$$

» On en tire :

$$d = nd' = D\,\frac{P + nP'}{P + P'} = D[1 + (n - 1)z]$$

$$z = \frac{1}{n - 1}\left(\frac{d}{D} - 1\right)$$

$$\pi' = \frac{n}{n - 1}\left(1 - \frac{D}{d}\right) S.$$

» Appliquons ces formules à la dissociation de l'*acide hypoazotique* (1), en nous reportant aux expériences de MM. H. Deville et Troost ainsi qu'à celles de M. A. Naumann (MM. H. Deville et Troost, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1867, 1er semestre, p. 237 ; M. Naumann, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, tome X, p. 2045 ; MM. Guldberg et Waage y ajoutent deux déterminations qui leur sont propres).

» L'acide hypoazotique A Oz^4, ou dans la notation atomique $Az^2 \Theta^4$ se scinde

(1) Nous croyons devoir rappeler que, d'après MM. Deville et Troost, les variations de la densité de vapeur de l'acide hypoazotique avec la température proviendraient surtout des variations physiques de la dilatation.

par la dissociation en deux molécules semblables; on a donc ici $n = 2$. L'équation (2) prend en conséquence la forme suivante:

$$\pi'^2 = \psi(\pi + l).$$

» Substituons à π sa valeur:

$$\pi = S - \pi'.$$

» Il vient

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi\left(S + l + \frac{\psi}{4}\right)}.$$

» π et l dépendant tous deux de la température, la manière la plus commode de vérifier la formule serait d'avoir une série d'observations à température constante pour différentes pressions. Comme cela n'a pas lieu, nous avons déterminé d'abord ψ et l d'après les expériences dont on dispose. Dans les limites des températures employées, l peut être pris approximativement égal à 10 millimètres. On trace une courbe avec les valeurs trouvées pour ψ et on détermine ainsi par une interpolation graphique les nombres inscrits ci-dessous. On peut alors, pour une température donnée, calculer, au moyen de la pression S, la pression partielle π', et passer de cette dernière au degré de dissociation en employant la formule

$$z = \frac{\pi'}{2S - \pi'}.$$

Valeurs de ψ.

Températures...	—5°	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Valeurs de ψ....	1mm,8	5,0	9,6	16	29	53	100	145	200	280	405	590	850	1200

Température t	Pression S	Valeurs de ψ	Fraction de dissociation observée.	Fraction de dissociation calculée.	Auteurs des expériences.
degrés.	millim.				MM.
57	760	990	0,49	0,50	Deville et Troost.
57	407	990	0,64	0,63	Guldberg et Waage
29,8	760	140	0.22	0.21	Deville et Troost.
29,8	395	140	0,28	0,29	Guldberg et Waage.
27	760	115	0,20	0,19	Deville et Troost.
27	35	115	0,99	0,98	Troost.
22,5	136,5	73	0,35	0,37	Naumann.
22,5	101	73	0,39	0,43	Id.
20,8	153,5	59	0,29	0,31	Id.
20	301	53	0,18	0,21	Id.
18,5	136	44	0,30	0,29	Id.
18	279	42	0,17	0,19	Id.

III. — » Etudions maintenant le cas où l'un des éléments A est en excès. Soit A le corps en excès; soient p_o sa quantité et π_o sa pression partielle; on a :

$$\pi_o = hp_o.$$

» L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi[\mathrm{P} + \mathrm{F}(t)].$$

» Au lieu des quantités des gaz, introduisons la pression en mettant pour p, q, r et P les valeurs trouvées dans le cas précédent; on obtient :

$$\left(\frac{n}{\alpha}\pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta+\gamma} = \psi(\pi + l).$$

» La pression totale du mélange est :

$$\mathrm{S} = \pi_o + \pi' + \pi.$$

» Comme exemple pour l'application de ces formules, nous considérerons la dissociation de l'acide iodhydrique pour lesquelles on dispose des expériences faites par M. G. Lemoine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, tome XII, p. 145 : voir Ire partie, no 31).

» Comme 2 volumes d'acide iodhydrique donnent, par leur décomposition, 1 volume d'iode et 1 volume d'hydrogène, la densité ne subit aucun changement, et, en conséquence, on doit poser dans nos équations :

$$n = 1$$
$$\alpha = \beta = \frac{1}{2}.$$

» L'acide iodhydrique étant formé de deux éléments seulement, γ disparaît dans les équations.

» 1° Si aucun des éléments n'est en excès, il faut appliquer l'équation (2) qui prend alors la forme suivante :

$$\pi' = \psi(\pi + l).$$

» Si l'on introduit ici la pression totale S, on obtient le degré de dissociation :

$$z = \frac{\pi'}{\mathrm{S}} = \frac{\psi}{1+\psi}\left(1 + \frac{l}{\mathrm{S}}\right).$$

» M. G. Lemoine a fait pour la température de 440 degrés une série d'expériences sous différentes pressions ; nous en concluons :

$l = 0{,}05$ atmosphères
$\psi = 0{,}316$

» La formule qui donne le degré de dissociation devient ainsi :

$$z = 0,24\left(1 + \frac{0,05}{S}\right).$$

Pression S en atmosphères.	Degré de dissociation	
	observé.	calculé.
—	—	—
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

» 2° Supposons maintenant que l'hydrogène soit en excès et qu'à l'origine il n'y ait en présence que de l'iode et de l'hydrogène libres : comme dans le cas de ces deux corps, la pression ne change pas pendant la dissociation, il est évident que la pression particulière π_1 qu'il faut attribuer à l'hydrogène seul doit s'écrire :

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{1}{2}(\pi' + \pi).$$

» La pression propre à l'iode seul sera $(\frac{1}{2}\pi' + \pi)$. Il suit de là que le rapport entre la quantité d'iode et la quantité d'hydrogène, que nous désignons par ε, sera :

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2}(\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

» Au moment de l'équilibre, la pression exercée par la quantité d'hydrogène libre sera :

$$\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'.$$

» Désignons par x le rapport entre la quantité d'hydrogène libre et la quantité d'hydrogène total ; on aura :

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'}{\pi_1} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\pi}{\pi_1}.$$

» Si l'on suppose que la pression π_1 exercée par l'hydrogène seul et le rapport ε soient des données de l'expérience, on pourra calculer le rapport x. Nous avons en effet :

$$\pi_0 = 2\pi_1 - S$$
$$\pi' = S - \pi_0 - \pi = 2(S - \pi_1) - \pi.$$

» Introduisons ces valeurs dans l'équation (3) ; nous obtenons :

$$(2\pi_1 - \pi)^{\frac{1}{2}} [2(S - \pi_1) - \pi]^{\frac{1}{2}} = \psi(\pi + l).$$

» Divisons cette équation par π_1 et remarquons que :

$$\varepsilon = \frac{S - \pi_1}{\pi_1}$$

et

$$\frac{\pi}{\pi_1} = 2(1 - x).$$

» On obtient, par la substitution de ces valeurs, une équation du second degré qui permet de déterminer x. Posons encore pour abréger

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)}{2(1 - \psi^2)},$$

$$f = \frac{\psi^2}{4(1 - \psi^2)}\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)^2.$$

» On aura :

$$x = -c + \sqrt{c^2 + f}.$$

» C'est à l'aide de cette formule qu'ont été calculés les nombres suivants :

Pression π_1 exercée par l'hydrogène seul, en atmosphères.	Rapport ε entre les nombres d'équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport x entre l'hydrogène libre et l'hydrogène total.	
		Expérience.	Théorie.
atm.			
2,20	1,000	0,240	0,242
2,33	0,784	0,350	0,345
2,33	0,527	0,547	0,519
2,31	0,258	0 774	0,751. »

CHAPITRE VI

Comparaison des diverses théories de la dissociation fondées sur l'étude de la vitesse des réactions.

125. Les théories que nous venons d'appliquer comparativement au calcul des phénomènes de dissociation sont fondées sur des principes analogues. Toutes deux évaluent la vitesse de chacune des deux actions élémentaires inverses qui s'exercent simultanément et finissent par s'équilibrer l'une l'autre : c'est le principe de ce calcul que j'ai émis et développé dès 1871, en l'appliquant aux systèmes soit homogènes, soit non homogènes (1).

Pour les systèmes non homogènes, les différentes théories donnent les mêmes résultats.

Les systèmes homogènes méritent de fixer plus spécialement l'attention et soulèvent des difficultés particulières dont on peut se rendre compte en comparant, à ce point de vue, les diverses théories.

I. — L'idée la plus simple qui se présente est celle que j'avais développée en 1871. Elle consiste à admettre : pour la quantité décomposée une simple proportionnalité au poids P de la combinaison existant à l'instant considéré : pour la quantité combinée, une simple proportionnalité aux poids p et p' des deux éléments actuellement à l'état de liberté. Si dy est la quantité de matière définitivement dissociée pendant le temps dt, on aurait ainsi, en désignant par a et b deux constantes :

$$\frac{dy}{dt} = aP - bpp'.$$

Cette simple loi de proportionnalité bpp', pour la vitesse des combinaisons, est précisément celle à laquelle nous sommes arrivés, par un raisonnement plus rigoureux, en calculant la probabilité de rencontre de deux atomes gazeux hétérogènes (chapitre II, § 2, n° 99). Seulement ce calcul suppose que l'action chimique ne s'exerce qu'à une distance très petite par rapport à l'intervalle moléculaire.

L'examen approfondi de la question montre donc non seulement que cette loi n'est qu'une première approximation, mais encore qu'il faut dans les systèmes gazeux séparer, suivant la pression, deux cas très distincts auxquels

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 23 octobre 1871 ; *Annales de chimie et de physique*, année 1872, tome XXVII, p. 289.

peuvent correspondre des lois différentes : à de fortes pressions, chaque atome trouve dans son voisinage un atome antagoniste assez rapproché de lui pour qu'ils tendent immédiatement à se combiner : à de faibles pressions, il faut que la diffusion les fasse se rapprocher pour que la combinaison ait lieu, et c'est alors seulement que la loi de proportionnalité, quoique approchée, devient nécessaire. En fait, la théorie, si on la réduit à cette simple loi, se vérifie numériquement d'une manière très suffisante pour l'interprétation de l'action de masse, c'est-à-dire de l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments dans la dissociation. Elle suffit presque aussi pour rendre compte des résultats relatifs à l'influence de la pression :

Dans le cas de l'oxyde de méthyle agissant sur l'acide chlorhydrique;

Dans le cas de la transformation allotropique de la vapeur d'iode à de très hautes températures.

Cependant, il résulte de ces considérations mêmes que dans la généralité des cas, on se trouve forcé d'abandonner la formule simple que nous venons de rappeler ; il faut, pour être d'accord avec l'expérience, prendre pour l'un des deux termes, une fonction plus compliquée que la loi de proportionnalité.

II. — J'ai, pour ma part, satisfait aux exigences ainsi imposées à la fois par les indications de la théorie et par les enseignements de l'expérience en faisant porter la complication sur la loi de la combinaison. Je choisis la forme exponentielle, non seulement parce qu'elle facilite les calculs, mais encore parce qu'elle est indiquée par diverses expériences (celles de M. Schlœsing sur le bicarbonate de chaux, celles de MM. Gladstone et Tribe sur le déplacement réciproque des métaux dans les dissolutions salines) ; on arrive ainsi pour la dissociation à une équation de la forme :

$$\frac{dy}{dt} = a\text{P} - bp^{\beta}p'^{\beta}.$$

Cette formule représente le plus souvent les résultats de l'expérience dans toute l'étendue des pressions employées. Elle peut cependant n'y satisfaire que jusqu'à une certaine limite, mais alors il faudrait, d'après ce que nous avons vu pour les pressions les plus faibles, reprendre la loi de simple proportionalité, c'est-à-dire supposer β voisin de 1.

Nous avons trouvé que cette formule concorde sensiblement avec l'expérience en prenant les valeurs suivantes de β :

Pour l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique (M. Friedel) :

$$\beta = 1{,}22 \quad (\text{ou même } \beta = 1{,}00);$$

Pour la vapeur d'iode chauffée entre 440 et 1500 degrés (MM. Crafts et F. Meier) :

$$\beta = 1{,}00 \text{ environ};$$

Pour l'acide iodhydrique (M. G. Lemoine) :

$$\beta = 0{,}8 \quad \text{à la température de } 350^\circ,$$
$$\beta = 0{,}553 \text{ ou } 0{,}6 \text{ à la température de } 440^\circ.$$

Il est possible du reste que pour l'acide iodhydrique, les plus fortes des pressions employées se rapprochent de la limite correspondant à un changement dans la loi de combinaison : cette circonstance expliquerait les difficultés qu'on éprouve, même pour une température constante, à adapter en toute rigueur une formule unique aux résultats de l'expérience : ce ne serait plus alors qu'une sorte de moyenne entre deux formules distinctes.

La diminution de la valeur de β pour l'acide iodhydrique quand la température augmente, s'accorde avec l'examen des circonstances qui influent sur la probabilité de rencontre des atomes.

Enfin il faut prendre pour le bicarbonate de chaux (M. Schlœsing) :

$$\beta = 0{,}38.$$

Ce nombre s'éloigne tout à fait des précédents et de l'unité, mais cette différence n'a rien que de très naturel, car il s'agit ici d'un système complètement liquide où les molécules n'ont plus du tout la mobilité et l'éloignement caractéristiques des systèmes gazeux : les distances intermoléculaires sont devenues quelque chose comme onze fois plus petites qu'elles ne le sont dans les gaz à la pression ordinaire (1).

Il est à remarquer que, d'après les idées développées par M. Moutier, et qui seront résumées dans la IVe partie, chapitre II, § 5, la dissociation serait indépendante de la pression, ce qui conduirait à prendre $\beta = 0,5$; seulement ces considérations me semblent supposer implicitement que les atomes en présence sont assez rapprochés pour agir directement les uns sur les autres, ce qui correspond précisément à celle des deux phases du phénomène qu'on laisse de côté dans l'hypothèse de $\beta = 1$.

III. — MM. Guldberg et Waage ont préféré, en 1879, prendre un autre parti. Au lieu de compliquer la loi de combinaison, ils ont compliqué la loi de décomposition. D'après eux, dans un système gazeux, la quantité décomposée dans un temps donné ne serait pas exactement proportionnelle au poids P de combinaison existante actuellement ; à l'aide de considérations, suivant moi très discutables, ils la représentent par $\alpha + aP$, α étant une nouvelle constante. L'équation de la dissociation prend ainsi la forme :

$$\frac{dy}{dt} = (\alpha + aP) - bpp'.$$

(1) En comparant les densités d'un même corps pris à l'état gazeux et à l'état liquide, vers la température d'ébullition, c'est-à-dire les volumes occupés sous ces deux états par un même poids de matière, on trouve que les distances intermoléculaires, qui varient comme les racines cubiques de ces volumes, sont :

Pour l'eau liquide et gazeuse	(à 760 millim.)	dans le rapport de	1 à 11.
Pour le mercure	— (à 760 millim.)	—	1 à 17.

Grâce à cette modification, on satisfait aux résultats de l'expérience pour l'acide iodhydrique. Le calcul n'a pas été fait pour l'action de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique.

Cette théorie ne nous paraît pas établie sur des bases suffisamment rationnelles : nous considérerons donc les formules données par MM. Guldberg et Waage, dans le cas des systèmes homogènes, comme étant des formules surtout empiriques.

IV. — En résumé, les théories en présence concordent d'une manière suffisante avec l'expérience. L'accord est surtout remarquable pour les déterminations relatives à l'action de masse, c'est-à-dire à l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments. Il se trouve que, quelle que soit la théorie adoptée, et même avec la plus simple de toutes, fondée sur la loi de proportionnalité, l'écart entre le calcul et l'observation ne dépasse guère l'erreur possible des expériences. On sait qu'on arrive ainsi aux mêmes résultats, malgré quelques divergences de principes, dans plusieurs théories physiques, en optique par exemple. Nous retrouverons des coïncidences analogues dans la IVe partie pour les calculs fondés sur la théorie mécanique de la chaleur.

De quelque côté qu'on aborde le problème de la dissociation, ce sont toujours les questions relatives à l'influence de la pression sur la limite, qui présentent le plus de difficultés. Ce sont celles qui méritent le plus d'être l'objet de nouvelles expériences.

CHAPITRE VII

Équilibres entre deux réactions chimiques.

126. Principes de la théorie. — Dans un grand nombre d'expériences, les deux causes antagonistes qui se balancent et finissent par s'équilibrer sont deux réactions chimiques. La méthode donnée dans la théorie de la dissociation trouve ici une application immédiate: seulement les formules diffèrent. L'équilibre tend à se produire, non plus entre deux décompositions et une combinaison, mais entre deux combinaisons s'il s'agit d'un système homogène. On aura donc une équation de la forme :

$$\frac{dy}{dt} = bp^{\beta}p'^{\beta} - b_1p_1^{\beta_1}p'^{\beta_1}_1.$$

L'équation peut se compliquer par suite d'influences accessoires dues aux circonstances matérielles de l'expérience et dont il faut tenir compte, mais le principe très simple de la théorie est toujours celui que nous venons de rappeler. Dans un grand nombre de cas, les formules se réduisent à une simple loi de proportionnalité

Dans cette formule, p, p', p_1, p_1' varient continuellement par les progrès mêmes de la réaction, mais on peut en tenir compte mathématiquement, et calculer :

1° La vitesse de la réaction résultant des deux actions inverses;

2° Les conditions de l'équilibre, c'est-à-dire la grandeur de la limite définie par l'équation

$$\frac{dy}{dt} = 0 \quad \text{ou} \quad bp^{\beta}p'^{\beta} = b_1p_1^{\beta_1}p'^{\beta_1}_1.$$

3° L'influence que l'excès de l'un des quatre corps en présence a soit sur la vitesse de la réaction, soit sur la grandeur de la limite.

Ces considérations vont être précisées par divers exemples.

Une théorie de ce genre a été formulée, dès 1864, par MM. Guldberg et Waage : ils l'ont développée dans trois Mémoires successifs, mais avec des modifications tellement importantes qu'en 1867, le point de vue primitif avait presque disparu et n'a été repris qu'en 1879 (1).

(1) Les *Mondes*, année 1864, tome V, p. 105 et 627 : Mémoire publié en 1867 en français, à Christiania, chez Brogger et Christie, comme programme de l'Université pour le 1er semestre de 1867 ; nouveau Mémoire dans le *Journal für praktische Chemie*, tome XIX, année 1879, p. 73. Depuis, M. Thomsen a interprété par la méthode de MM. Guldberg et Waage ses

Il est assez curieux de voir que MM. Guldberg et Waage, tout en modifiant trois fois et très profondément leur théorie, sont partis de considérations semblables à celles que j'avais développées en 1871, sans connaître leur premier travail (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 23 octobre 1871). Seulement, jusqu'en 1879, ils n'ont pas eu l'idée de les appliquer aux phénomènes de dissociation que j'avais eu principalement en vue en 1871 ; c'est qu'ils avaient complètement laissé de côté la vitesse des décompositions qu'il est nécessaire de rapprocher de celles des combinaisons lorsqu'il s'agit de la dissociation.

§ 1. — THÉORIE GÉNÉRALE DES RÉACTIONS LIMITÉES DANS LES DISSOLUTIONS.

127. Reproduisons à ce sujet la théorie générale donnée en 1879 par MM. Guldberg et Waage (*Journal für praktische Chemie*, année 1879, tome XIX, p. 79, et fondée sur les principes développés dans le chapitre v (n°s 121 et 122) :

» Considérons une dissolution renfermant quatre substances solubles A, A_1, B, B_1, et admettons que le système AB_1 se transforme dans le système A_1B d'après l'égalité :

$$A + B_1 = A_1 + B. \qquad (1)$$

» Lorsque l'équilibre sera atteint, les masses des quatre corps en présence auront certaines valeurs p, p_1 et q, q_1 que pour simplifier, nous exprimerons par les nombres d'équivalents auxquelles elles correspondent. Soit V le volume de la dissolution tout entière.

» Les masses actives seront : $\frac{p}{V}, \frac{p_1}{V}, \frac{q}{V}, \frac{q_1}{V}$.

» La vitesse avec laquelle a lieu la formation de A_1B sera représentée par $k\ \frac{p}{V}\frac{q_1}{V}$.
et la vitesse avec laquelle a lieu la formation de AB_1 sera représentée par $k_1\ \frac{p_1}{V}\frac{q}{V}$,

» La condition de l'équilibre peut donc s'écrire :

$$k\,\frac{p}{V}\,\frac{q_1}{V} = k_1\,\frac{p_1}{V}\,\frac{q}{V}\ , \qquad (2)$$

ou

$$k\,\frac{p}{q} = k_1\,\frac{p_1}{q_1}. \qquad (3)$$

» Désignons par P, P_1, Q, Q_1, les masses des quatre corps au point de départ :

expériences sur le partage des bases et des acides dans les dissolutions (*Annales de Poggendorff*, année 1869, tome CXXXVIII, p. 65; *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1877, tome X, p. 1020). En 1877, M. van't Hoff, professeur à Utrecht, a développé, d'après les mêmes principes, une théorie complète de l'éthérification (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1877, n° 7, p. 669).

au moment de l'équilibre, il y aura une quantité ξ des corps A et B_1 transformée. On aura donc :

$$p = P - \xi \quad q = Q + \xi \quad \text{et} \quad p_1 = P_1 + \xi \quad q_1 = Q_1 - \xi.$$

» En introduisant ces valeurs dans l'équation (3), on obtient une équation du second degré par rapport à ξ. En la résolvant, et en posant pour abréger $\frac{k}{k_1} = \omega$, on obtient :

$$\xi = \frac{\omega(P + Q_1) + P_1 + Q}{2(\omega - 1)} \mp \sqrt{\left\{\frac{\omega(P + Q_1) + P_1 + Q}{2(\omega - 1)}\right\}^2 + \frac{P_1 Q - \omega P Q_1}{\omega - 1}}. \quad (4)$$

Dans cette formule, on prendra le signe (—) lorqu'on aura $\omega > 1$ et le signe (+) lorsqu'on aura $\omega < 1$. La valeur de ξ sera positive si l'on a $\omega \frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$. Au contraire ξ sera négatif si l'on a $\omega \frac{P}{Q} < \frac{P_1}{Q_1}$, c'est-à-dire qu'alors il y aura une quantité ξ des corps A_1 et B changés en A et B_1.

» Si l'on veut étudier le progrès de la réaction avec le temps, il faut introduire la vitesse absolue de la réaction. Désignons par x la quantité de A et B_1, qui, au bout du temps t, est transformée en A_1 et B ; la quantité transformée dans le temps infiniment petit dt sera égale à dx, et la vitesse est ainsi $\frac{dx}{dt}$. Mais au temps t, les masses actives en présence sont :

$$\frac{P - x}{V}, \quad \frac{P_1 + x}{V}, \quad \frac{Q + x}{V} \quad \text{et} \quad \frac{Q_1 - x}{V}.$$

» Comme la vitesse absolue est la différence entre les vitesses des deux réactions contraires, on a :

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{P - x}{V} \frac{Q_1 - x}{V} - k_1 \frac{P_1 + x}{V} \frac{Q + x}{V}$$
$$= \frac{k_1}{V^2} [\omega(P - x)(Q_1 - x) - (P_1 + x)(Q + x)]. \quad (5)$$

» Si l'on fait dans cette équation $x = \xi$, la vitesse devient nulle et l'on retombe sur l'équation de l'équilibre.

» En posant pour abréger :

$$h = \frac{\omega(P + Q_1) + P_1 + Q}{\omega - 1} - \xi. \quad (6)$$

l'équation (5) après les réductions nécessaires (1) prend la forme :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V^2}(\omega - 1)(\xi - x)(h - x). \tag{7}$$

» Par l'intégration, cette équation donne :

$$L\left(\frac{\xi}{\xi - x}\frac{h - x}{h}\right) = \frac{k_1}{V^2}(\omega - 1)(h - \xi)t, \tag{8}$$

ou en passant des logarithmes naturels aux logarithmes ordinaires :

$$\log\left(\frac{\xi}{\xi - x}\frac{h - x}{h}\right) = 0{,}434\,\frac{k_1}{V^2}(\omega - 1)(h - \xi)t. »$$

§ 2. — PHÉNOMÈNES D'ÉTHÉRIFICATION DANS LES SYSTÈMES GAZEUX.

128. Dans la théorie générale qui précède, on a admis, pour simplifier les calculs, que la quantité de composé formée dans l'unité de temps est simplement proportionnelle aux masses réagissantes.

Nous allons voir que cette hypothèse se vérifie pour l'éthérification des systèmes liquides : ce sont ceux qui ont été étudiés avec le plus de détails.

Dans le cas de l'éthérification des systèmes gazeux (voir n° 51), les expériences de M. Berthelot ont montré que la grandeur de la limite dépend de la pression propre aux corps réagissants, c'est-à-dire du rapprochement de leurs molécules (2). Dès lors, la théorie précédente approximative ne sufit plus, car la valeur absolue de la limite à laquelle elle conduirait, serait proportionnelle aux poids des corps introduits dans l'unité de volume, et par conséquent la grandeur de la limite exprimée en centièmes serait indépendante de ces poids.

Il est donc nécessaire, pour l'étude de l'éthérification dans les systèmes gazeux, de reprendre les formules générales que nous avons données dès le début et qui donnent pour la limite l'équation :

$$bp^{\beta}.p'^{\beta} = b_1 p_1^{\beta_1}.p'^{\beta_1}_1.$$

1) L'expression $\omega(P - x)(Q_1 - x) - (P_1 + x)(Q + x)$ peut s'écrire :

$$(\omega - 1)x^2 + x(-\omega Q_1 - \omega P + Q + P_1) + (\omega PQ_1 - P_1Q).$$

Ce trinome du second degré, en appelant ξ' et ξ'' les deux racines de l'équation qu'on obtient lorsqu'il est égal à zéro, peut se mettre sous la forme $(\omega - 1)(\xi' - x)(\xi'' - x)$.

Si ξ' est la racine que l'on doit choisir pour exprimer la limite telle que la donne l'expérience, l'autre racine ξ'' est :

$$\xi'' = -\xi' + \frac{\omega(P + Q_1) + P_1 + Q}{\omega - 1} = h,$$

d'où :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V^2}(\omega - 1)(\xi' - x)(h - x).$$

(2) Une partie des différences constatées peut tenir à ce que les vapeurs d'alcool, d'acide, d'éther et d'eau ne suivent pas exactement la loi de Mariotte et ne s'en écartent pas toutes quatre au même degré.

Cette remarque tendrait à rapprocher les valeurs de β et de β_1 entre elles, ainsi que l'unité.

Le calcul pourrait se faire par des procédés analogues à ceux que nous avons suivis pour la dissociation, mais il nous semble inutile d'y insister.

§ 3. — PHÉNOMÈNES D'ÉTHÉRIFICATION DANS LES SYSTÈMES LIQUIDES.

129. L'ensemble des phénomènes d'éthérification dans les systèmes liquides, étudiés d'une manière si complète par M. Berthelot, peut s'expliquer par les hypothèses les plus simples adoptées pour la vitesse d'une combinaison. Ici on a deux réactions en présence : d'une part, l'action de l'alcool sur l'acide, tendant à former un éther en mettant de l'eau en liberté ; d'autre part, l'action de l'éther sur l'eau pour reproduire l'acide et l'alcool.

130. Étude de la vitesse de la réaction. — Au point de vue de la vitesse de la réaction, la comparaison des résultats de la théorie à ceux de l'expérience a été faite par MM. Guldberg et Waage pour le cas spécial de l'action de l'alcool ordinaire sur l'acide acétique en proportions atomiques et à la température ordinaire (*Journal für praktische Chemie*, 1879, tome XIX, p. 83). Ils ont appliqué pour cela les formules générales que nous avons reproduites plus haut (n° 127).

L'équation de la limite donne dans ce cas, d'après les résultats de l'expérience :

$$\xi = \frac{2}{3} \quad \text{et} \quad h = 2.$$

L'équation (8) du n° 127, qui exprime la vitesse de la réaction, prend ainsi la forme suivante :

$$\log \frac{2 - x}{2 - 3x} = ct.$$

En exprimant le temps t en jours et en comprenant dans le coefficient c tout l'ensemble des constantes, MM. Guldberg et Waage déduisent des expériences de M. Berthelot $c = 0{,}0025$ et obtiennent ainsi les nombres suivants :

ACTION DE 1 MOLÉCULE D'ACIDE ACÉTIQUE SUR 1 MOLÉCULE D'ALCOOL A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.

Nombre de jours.	Proportion x éthérifiée observée.	calculée
0	0	0
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499

131. Étude de la limite. — Au point de vue de la limite, nous croyons utile de reproduire les développements présentés sous une forme très élégante par M. van't Hoff (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1877, n° 7, p. 669). Ils sont exactement conformes aux principes donnés précédemment :

« Admettons simplement l'hypothèse que la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des nombres de molécules P et Q qui réagissent les unes sur les autres et inversement proportionnelle au volume V. Cette hypothèse se représente par l'équation :

$$\frac{du}{dt} = c.\frac{PQ.}{V}.$$

» ... Prenons pour unité le nombre des molécules d'acide réagissantes et appelons

k	le nombre	de molécules	d'alcool ajoutées à l'origine ;
q	—	—	d'eau ajoutées à l'origine ;
u	—	—	d'éther formées à l'instant considérées.

» Le liquide contient, à l'instant considéré, les nombres suivants de molécules :

Acide.......	$(1 - u)$	Alcool......	$(k - u)$
Éther.......	u	Eau........	$(q + u)$.

» La vitesse de la formation de l'éther est donc déterminée par l'équation :

$$\frac{du_1}{dt} = c_1 \frac{(1 - u)(k - u)}{V},$$

et la vitesse de la destruction de l'éther par l'équation :

$$\frac{du_2}{dt} = c_2 \frac{u(q + u)}{V},$$

en désignant par c_1 et c_2 les coefficients d'action, d'une part de l'alcool sur l'acide, de l'autre de l'eau sur l'éther.

» La vitesse de l'éthérification est donc :

$$\frac{du}{dt} = \frac{du_1}{dt} - \frac{du_2}{dt} = c_1 \frac{(1 - u)(k - u)}{V} - c_2 \frac{u(q + u)}{V}.$$

» Comme la vitesse de la formation de l'éther diminue sans cesse, tandis que la réaction contraire augmente constamment, il se produit nécessairement une limite. La quantité d'éther qui lui correspond est donnée par l'équation en y posant $\frac{du}{dt} = o$, d'où :

$$c_1(1 - u)(k - u) = c_2 u (q + u).$$

»... Pour établir la valeur des coefficients, nous utiliserons la série des expériences qui méritent le plus de confiance par suite du grand nombre d'observations. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont fait des déterminations répétées en mettant en présence l'alcool et les acides en proportions équivalentes et ils ont trouvé qu'en moyenne les 66,6 pour 100, soit les $\frac{2}{3}$ du mélange, se changent en éther. Il s'ensuit que dans l'équation limite, on a précisément $u = \frac{2}{3}$ pour $k = 1$ et pour $q = 0$, d'où :

$$c_1 = 4c_2.$$

» L'équation limite, en y introduisant ces valeurs, se présente alors sous la forme très simple :

$$4(1-u)(k-u) = u(q+u).$$

» Avant d'entrer dans le détail des comparaisons numériques, arrêtons-nous sur quelques résultats généraux de cette équation.

» La valeur k s'applique à l'alcool, la valeur u à la quantité d'acide changé en éther, mais l'acide se comportant absolument comme l'alcool, l'équation prendrait la même forme si u représentait la proportion d'alcool changée en éther et k la quantité d'acide.

» La valeur q qui représente la quantité d'eau ajoutée au début peut, sans que l'équation en soit changée, être prise pour représenter une quantité d'éther ajoutée au début, puisque celle-ci se comporte tout à fait comme l'eau au point de vue de la nouvelle quantité d'éther formée.

» Il est important de déterminer, au moyen de l'équation, les valeurs particulières de u correspondant à des maxima ou à des minima de k et de q.

» Si l'on transforme l'équation de la manière suivante :

$$4(1-u)\left(1-\frac{u}{k}\right) = \frac{u(q+u)}{k},$$

et que l'on fasse $k = \infty$, on obtient $u = 1$, c'est-à-dire que si l'on mêle une certaine quantité d'acide avec une quantité illimitée d'alcool, tout l'acide se change en éther. On arriverait à la même conclusion pour l'alcool mêlé à une quantité illimitée d'acide.

» Si l'on donne à l'équation la forme :

$$u = \frac{4(1-u)(k-u)}{q+u},$$

et que l'on fasse $q = \infty$, on obtient $u = o$: ainsi, en ajoutant une quantité illimitée d'eau, on rend impossible toute formation d'éther. La même conclusion s'applique à l'addition d'une quantité illimitée d'éther.

» Ces résultats sont les mêmes que ceux auxquels MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles sont arrivés par des observations directes.

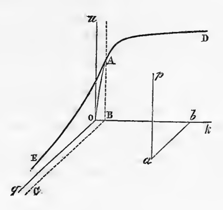
» Passons maintenant aux comparaisons numériques détaillées.

» En résolvant l'équation, on a, pour u, la valeur :

$$u = \frac{1}{6}\left[4(k+1) + q - \sqrt{16(k^2 - k + 1) + 8q(k+1) + q^2}\right].$$

» Les différentes valeurs de u réunies dans cette formule peuvent se représenter géométriquement. Prenons dans l'espace un système de trois axes rectangulaires coordonnés, sur lesquels nous porterons des longueurs proportionnelles aux valeurs des trois variables k, q et u : les valeurs de u pourront être ainsi représentées par une surface du 2e degré, que nous appellerons *surface limite.* »

Fig. 60. — Surface-limite représentant les phénomènes d'éthérification arrivés à l'etat d'équilibre.



Pour comparer la théorie à l'expérience, choisissons d'abord deux sections de la surface qui correspondent aux observations les plus nombreuses.

1° Considérons d'abord le cas où l'alcool et l'acide sont mis en présence, en proportions variables, mais sans addition d'eau : on a alors $q = 0$, et l'on obtient la courbe OAD, section de la surface avec le plan (ou, ok) : elle est représentée par l'équation :

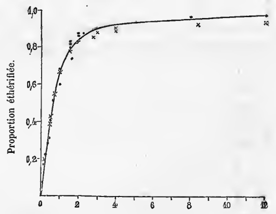
$$u = \frac{2}{3}\left[k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}\right].$$

Cette équation particulière exprime la proportion d'acide changé en éther orsqu'on fait croître indéfiniment la quantité d'alcool sans ajouter d'eau. Elle est représentée par une courbe qui part de l'origine des coordonnées (pour $k = 0$ on a $u = 0$), et qui tend vers une asymptote parallèle à l'axe des k (pour $k = \infty$ on a $u = 1$). Voici, sous forme graphique et sous forme numérique la comparaison de ces résultats de la théorie à ceux de l'expérience :

PROPORTION ÉTHÉRIFIÉE

NOMBRE k D'ÉQUIVALENTS EN EXCÈS.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE ALCOOL EN EXCÈS.					RÉSULTATS DU CALCUL THÉORIQUE.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE ACIDE EN EXCÈS.				
	I.	II.	III.	IV.	V.		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
0,05	»	»	»	»	0,050	0,049	»	»	»	»	»
0,08	»	»	»	»	0,078	0,078	»	»	»	»	»
0,18	»	»	»	»	0,171	0,171	»	»	»	»	»
0,20	»	»	»	»	»	0,189	0,193	»	»	»	»
0,28	»	»	»	»	0,226	0,232	»	»	»	»	»
0,33	»	»	»	»	0,293	0,311	»	»	»	»	»
0,45	»	»	»	»	»	0,389	0,390	»	»	»	»
0,5	»	»	»	»	0,414	0,423	0,429	»	»	»	»
0,67	»	»	»	»	0,519	0,528	0,548	»	»	»	»
1	0,6	0,682	0,675	0,072	0,665	0,667	0,665	0,665	0,675	0,648	0,667
1,5	»	»	0,792	0,838	0,819	0,785	0,779	»	0,759	»	»
2	»	0,870	0,860	0,872	0,858	0,845	0,828	0,831	0,840	»	0,869
2,24	»	»	»	»	0,876	0,864	»	»	»	»	»
2,8	0,892	»	»	»	»	0,895	0,856	»	»	»	»
3	»	0,9	»	»	»	0,902	0,882	0,870	»	0,874	0,894
4	»	»	»	»	»	0,929	0,902	0,893	»	»	»
8	»	»	»	»	0,966	0,945	»	»	»	»	»
8,4	»	»	»	6	»	0,949	0,920	»	»	»	»
12	»	»	»	7	»	0,978	0,932	»	»	»	»
19	»	»	»	»	»	0,986	0,950	»	»	»	»
500	»	»	»	»	»	1,000	1,000	»	»	»	»

Fig. 61. — Courbe représentant la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie pour l'éthérification opérée en présence d'un excès d'alcool ou d'acide.



Nombre d'équivalents d'alcool pour un équivalent d'acide, ou nombre d'équivalents d'acide pour un équivalent d'alcool.

Échelles : 5 millimètres pour un équivalent d'alcool ou d'acide en excès ; 5 millimètres pour 0,1 éthérifié.

La courbe représente les résultats du calcul. Les résultats de l'expérience sont représentés par des points quand l'alcool est en excès, par des croix quand l'acide est en excès.

2° Considérons maintenant le cas où l'alcool et l'acide sont pris à équivalents égaux et mis en présence de quantités d'eau variables. On a alors $k = 1$, et l'on

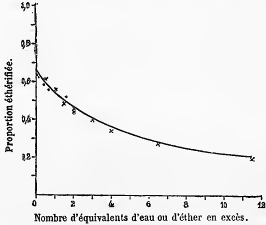
obtient la courbe AE, section de la surface avec le plan ABC parallèle au plan (ou, oq) à une distance $k = 1$. Elle est représentée par l'équation :

$$u = \frac{1}{6}\left(q + 8 - \sqrt{16 + 16q + q^2}\right).$$

Cette équation particulière exprime la proportion d'acide changé en éther quand il est mêlé avec une quantité équivalente d'alcool avec addition de quantités d'eau croissantes (ou d'éther). Voici, sous forme graphique ou numérique, la comparaison de ces résultats de la théorie avec ceux de l'expérience :

NOMBRE q D'ÉQUIVALENTS D'EAU OU D'ÉTHER EN EXCÈS.	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE. ÉTHER EN EXCÈS.	RÉSULTATS DU CALCUL THÉORIQUE	RÉSULTATS DE L'EXPÉRIENCE EAU EN EXCÈS.	
	I		I	III
0	0,665	0,667	0,665	0,665
0,05	0,639	0,658	»	»
0,13	0,626	0,646	»	»
0,43	0,589	0,604	»	»
0,50	»	0,596	»	0,614
0,55	»	0,590	»	0,614
0,95	0,563	0,557	»	»
1	»	0,542	0,559	0,547
1,5	»	0,500	»	0,486
1,6	0,521	0,492	»	»
2	»	0,465	0,452	0,458
3	»	0,410	0,407	»
4	»	0,368	»	0,341
6,5	»	0,288	»	0,284
11,5	»	0,212	»	0,198
23	»	0,130	0,116	»
49	»	0,070	0,080	»

Fig. 62. — Courbe représentant la comparaison de l'expérience et de la théorie pour l'éthérification opérée en présence d'un excès d'eau ou d'éther



Nombre d'équivalents d'eau ou d'éther en excès.

ÉCHELLES : 5 millimètres pour un équivalent d'eau ou d'éther en excès ; 5 millimètres pour 0,1 éthérifié.
La courbe représente les résultats des calculs théoriques. Les résultats de l'expérience sont représentés par des points quand l'éther est en excès, par des croix quand l'eau est en excès.

Cas de $k = 1,3$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(9,2 + q - \sqrt{22,24 + 18,4\,q + q^2}\right)$.

Valeurs de q.	Valeurs de u observées (excès d'éther).	Valeurs de u calculées.
0	0,76	0,747
7,6	0,277	0,329
49	0,101	0,214

Cas de $k = 1,5$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(10 + q - \sqrt{28 + 20\,q + q^2}\right)$.

Valeurs de q.	Valeurs de u observées (excès d'éther).	Valeurs de u calculées.
0	0,819	0,705
0,65	0,692	0,702
0,85	0,676	0,661
2,55	0,498	0,55
49	0,121	0,102

Cas de $k = 2$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(12 + q - \sqrt{48 + 24\,q + q^2}\right)$.

	Valeurs de u				
	observées (excès d'éther).			observées (excès d'eau).	
Valeurs de q.	I	II	calculées.	I	II
0	0,831	0,828	0,845	0,858	»
0,8	»	»	0,76	0,75	»
1	0,746	»	0,743	»	0,75
2	0,632	»	0,667	»	»
7,6	»	»	0,437	0,378	»
4,6	»	0,117	0,14	»	»
98	»	0,073	0,073	»	»

Cas de $k = 3$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(16 + q - \sqrt{112 + 32\,q + q^2}\right)$.

	Valeurs de u					
	observées (éther en excès).			observées (eau en excès).		
Nombre q d'équivalents en excès..	I	II	calculées.	III	IV	V
0	0,9	»	0,902	0,882	0,87	»
0,8	»	»	0,863	»	0,832	»
1	»	»	0,826	0,809	0,808	»
1,5	»	»	0,795	»	0,761	»
2	0,772	»	0,765	0,739	0,727	»
2,5	»	»	0,736	0,684	0,698	»
6,5	»	»	0,577	»	»	0,525
8	»	»	0,535	0,468	»	»
11,5	»	»	0,46	»	0,418	»
49	»	0,242	0,186	»	»	»
147	»	»	0,075	0,074	»	»

Cas de $k = 4$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(20 + q - \sqrt{208 + 40\,q + q^2}\right)$.

Valeurs de q.	Valeurs de u observées (excès d'éther).	Valeurs de u calculées.
0	0,902	0,926
2	0,75	0,818
196	0,075	0,075

Cas de $k = 5{,}5$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(26 + q - \sqrt{412 + 52\,q + q^2}\right)$.

Valeurs de q.	Valeurs de u observées (excès d'éther).	Valeurs de u (calculées).
0	0,92	0,95
14	0,496	0,575
42	0,240	0,455
126	0,127	0,150

Cas de $k = 15$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(64 + q - \sqrt{3376 + 128\,q + q^2}\right)$.

Valeurs de q.	Valeurs de u observées (excès d'éther).	Valeurs de u calculées.
0	0,94	0,979
4,5	0,852	0,912
400	0,12	0,13

Cas de $q = 0{,}55$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[2k + 4{,}55\sqrt{k(16k - 11{,}6) + 20{,}7025}\right]$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,6	0,408	0,422
1	0,614	0,592

Cas de $q = 0{,}85$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[2k + 4{,}85 - \sqrt{k(16k - 9{,}2) + 23{,}5225}\right]$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,13	0,097	0,102
0,33	0,226	0,242
0,71	0,427	0,447
1,4	0,6706	0,661
2	0,754	0,756

as de $q = 1$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[4k + 5 - \sqrt{k(16k - 8) + 35}\right]$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,5	0,327	0,333
1	0,547	0,542
2	0,746	0,743
3	0,808	0,826

Cas de $q = 2$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left(4k + 6 - \sqrt{16k^2 + 36}\right)$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
1	0,458	0,464
2	0,654 et 0,632	0,667
2,2	0,659	0,691
2,6	0,692	0,733
3	0,772 et 0,731	0,764
4	0,75	0,818

Cas de $q = 2{,}55$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[4k + 6{,}55 - \sqrt{k(16k + 4{,}4) + 42{,}9025}\right]$

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,1	0,053	0,059
0,18	0,089	0,103
0,31	0,145	0,170
0,83	0,338	0,380
1,65	0,498	0,578

Cas de $q = 7{,}65$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[4k + 11{,}65 - \sqrt{k(16k + 45{,}2) + 138{,}7225}\right]$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,175	0,042	0,057
0,38	0,091	0,118
0,76	0,273	0,333
2	0,382	0,436

Cas de $q = 22$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[4k + 27 - \sqrt{k(16k + 168) + 729}\right]$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,03	0,0042	0,0043
0,06	0,0072	0,0088
0,2	0,025	0,029
0,38	0,047	0,053
0,45	0,053	0,062
0,8	0,088	0,007
1	0,116	0,130

Cas de $q = 47{,}5$. — Formule : $u = \frac{1}{6}\left[4k + 12{,}5 - \sqrt{k(16k + 372) - 2756{,}25}\right]$.

Valeurs de k.	Valeurs de u observées.	Valeurs de u calculées.
0,25	0,019	0,019
0,5	0,036	0,036
1	0,08	0,072
1,27	0,107	0,089
1,5	0,121	0,103
3	0,246	0,189

132. Influences des actions secondaires dans l'éthérification. — Dans les calculs qui précèdent, nous avons négligé l'influence que peut avoir dans l'éthérification l'affinité de l'acide libre pour l'eau : elle doit cependant retarder son action sur l'alcool, et il semble qu'on devrait en tenir compte. De même l'eau peut avoir quelque affinité pour l'alcool et pour l'éther (1).

C'est en partant de ce point de vue qu'en 1867, MM. Guldberg et Waage avaient présenté une théorie de l'éthérification beaucoup plus compliquée que la précédente, et qu'ils n'ont abandonnée qu'en 1879 (en 1867, *Études sur les affinités chimiques*, publiées en français comme programme de l'Université de Christiania, chez Brogger et Christie ; en 1879, Mémoire en allemand, dans le *Journal für praktische Chemie*, tome XIX, p. 69). Quoique cette ancienne théorie ne nous paraisse pas devoir être suivie, nous allons la résumer ici, en reproduisant autant que possible le texte même du mémoire publié en 1867 par MM. Guldberg et Waage (p. 53).

I. — Évaluons d'abord la limite.

Les réactions de beaucoup les plus importantes sont celles qui s'exercent entre l'alcool et l'acide pour produire l'éther, entre l'éther et l'eau pour le décomposer. MM. Guldberg et Waage en tiennent compte, de la même manière que nous l'avons fait jusqu'ici, en multipliant les masses actives correspondantes par des constantes k et k', qu'ils appellent *coefficients d'affinité :*

Coefficients d'affinité de :	Masses actives. en présence.	Quantité d'éther formé.
l'alcool pour l'acide k	p et q	kpq
l'éther pour l'eau.. k'	p' et q'	$-k'p'q'$

Mais en outre MM. Guldberg et Waage tiennent compte, de la même manière, de l'accélération ou du retard que le phénomène peut subir par suite des actions que tous les corps en présence peuvent exercer entre eux deux à deux, actions soit chimiques, soit physiques. Ils appellent *coefficients d'action* les

(1) M. Berthelot a signalé les hydrates que l'eau forme avec l'alcool et les éthers en dégageant une certaine quantité de chaleur. Il leur attribue une importance réelle dans les phénomènes d'éthérification (M. Berthelot, *Annales de chimie et de physique* année 1878, tome XV, p. 233 ; voir plus haut, 2e partie, n° 80).

constantes suivantes de ces actions secondaires, dont quelques-unes paraîtront sans doute plus ou moins discutables :

Coefficients d'action résumant l'influence de :		Masses actives en présence.	Quantité d'éther décomposé.
l'acide sur l'éther et de l'éther sur l'acide .	α...	p et p'	$\alpha pp'$
l'acide sur l'eau et de l'eau sur l'acide	β...	p et q'	$\beta pq'$
l'alcool sur l'éther et de l'éther sur l'alcool	γ...	q et p'	$\gamma p'q$
l'alcool sur l'eau et de l'eau sur l'alcool ...	δ...	q et q'	$\delta qq'$.

Au moment où l'équilibre s'établit entre toutes ces réactions différentes, il y a, dans un temps donné, autant d'éther formé que d'éther décomposé. On a donc l'équation d'équilibre :

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'. \tag{1}$$

Soit ξ la limite de la réaction, c'est-à-dire la quantité d'acide ou d'alcool éthérifié. Soient en outre les masses actives en liberté au commencement de l'expérience :

$$\text{Acide} = \text{P} \qquad \text{Alcool} = \text{Q} \qquad \text{Ether} = \text{P}' \qquad \text{Eau} = \text{Q}'.$$

On aura :

$$p = \text{P} - \xi \qquad q = \text{Q} - \xi \qquad p' = \text{P}' + \xi \qquad q' = \text{Q}' + \xi.$$

L'équation devient donc :

$$\begin{aligned} k(\text{P}-\xi)(\text{Q}-\xi) = k'(\text{P}'+\xi)(\text{Q}'+\xi) &+ \alpha(\text{P}-\xi)(\text{P}'+\xi) \\ &+ \beta(\text{P}-\xi)(\text{Q}'+\xi) + \gamma(\text{P}'+\xi)(\text{Q}-\xi) \\ &+ \delta(\text{Q}-\xi)(\text{Q}'+\xi). \end{aligned}$$

Au moyen de cette équation, on peut calculer la limite ξ pour un système initial quelconque.

II. — Les mêmes considérations, appliquées à l'étude de la vitesse de la réaction, donneraient pour la quantité d'éther rapportée à l'unité de temps :

$$\frac{dx}{dt} = kpq - k'p'q' - \alpha pp' - \beta pq' - \gamma p'q - \delta qq',$$

ou bien

$$\frac{dx}{dt} = \begin{cases} k(\text{P}-x)(\text{Q}-x) - k'(\text{P}'+x)(\text{Q}'+x) \\ -\alpha(\text{P}-x)(\text{P}'+x) - \beta(\text{P}-x)(\text{Q}'+x) \\ \quad -\gamma(\text{P}'+x)(\text{Q}-x) - \delta(\text{Q}-x)(\text{Q}'+x). \end{cases}$$

MM. Guldberg et Waage ont comparé numériquement les résultats de cette théorie compliquée à ceux de l'expérience. L'accord est en général satisfaisant,

ce qui n'a rien d'étonnant à cause du grand nombre de constantes dont on dispose.

III. — Au point de vue de la grandeur de la limite, voici, pour le cas de l'acide acétique et de l'alcool, la comparaison des résultats de la théorie et de l'expérience. Les auteurs admettent, pour les constantes, les valeurs suivantes, sans expliquer comment ils les ont calculées :

$$k = 1 \qquad \alpha = -0{,}01843$$
$$k' = 0{,}2372 \qquad \beta = -0{,}00626$$
$$\gamma = +0{,}0372$$
$$\delta = -0{,}00723$$

1° Données... { 1 molécule d'acide acétique. Q molécules d'alcool.

Valeurs de Q.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
1	0,665	0,668
1,5	0,779	0,772
2	0,828	0,827
2,8	0,856	0,870
3	0,882	0,878
4	0,902	0,899
5,4	0,920	0,910
12	0,932	0,930
19	0,950	0,947
500	1,000	1,000

Ici on a :

$$P = 1,$$
$$P' = Q' = 0.$$

Par l'équation (2) on trouve :

$$Q - \xi = \xi \frac{0{,}26189\xi - 0{,}02469}{1 - 1{,}04443\xi}$$

En attribuant à ξ des valeurs différentes, on calcule Q — ξ et Q; puis on construit une courbe auxiliaire à l'aide de laquelle on détermine les valeurs de ξ portées dans le tableau.

2° Données... { 1 molécule d'alcool. P molécules d'acide acétique.

Valeurs de P.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
1	0,665	0,668
1,5	0,819	0,796
2	0,858	0,856
2,24	0,876	0,875
5	0,966	0,972

Ici on a :

$$Q = 1,$$
$$P' = Q' = 0$$
$$P - \xi = \xi \frac{0{,}04443 + 0{,}19277\xi}{1 - 0{,}97531\xi}$$

3° Données... { 1 molécule d'acide acétique. 1 molécule d'alcool. P' molécules d'éther acétique.

Valeurs de P'.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
0	0,665	0,668
0,05	0,639	0,660
0,13	0,626	0,648
0,43	0,589	0,600
0,85	0,563	0,550
1,6	0,521	0,487

Ici on a :

$$P = Q = 1$$
$$Q' = 0$$
$$P' + \xi = (1 - \xi) \frac{1 - 0{,}00097\xi}{0{,}01877 + 0{,}12843\xi}$$

4° Données... { 1 molécule d'acide acétique. 1 molécule d'alcool. Q′ molécules d'eau.

Valeurs de Q′.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
—	—	—
0	0,665	0,668
0,55	0,614	0,590
1	0,559	0,540
2	0,452	0,465
3	0,407	0,410
23	0,116	0,130
49	0,080	0,068

Ici on a :

$$P = Q = 1,$$
$$P' = 0$$
$$Q' + \xi = (1 - \xi)\frac{1 - 1{,}01877\,\xi}{0{,}00097 + 0{,}23623\,\xi}$$

5° Données... { 1 molécule d'acide acétique. 3 molécules d'alcool. Q′ molécules d'eau.

Valeurs de Q′.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
—	—	—
0	0,882	0,878
1	0,809	0,803
2	0,739	0,744
2,5	0,684	0,717
8	0,468	0,512

Ici on a :

$$P = 1$$
$$Q = 3$$
$$P' = 0$$
$$Q' + \xi = \frac{3 - 4{,}09317\,\xi + 1{,}01877\,\xi^2}{0{,}01543 + 0{,}23623\,\xi}$$

IV. — Pour les vérifications relatives à la vitesse de la réaction, MM. Guldberg et Waage se sont attachés exclusivement au cas particulier où le système initial est formé d'alcool et d'acide, sans addition d'éther ni d'eau. On a alors :

$$P' = 0 \qquad Q' = 0.$$

Posons pour abréger :

$$\frac{\alpha + \beta + \gamma + \delta}{k} = \lambda \qquad \text{et} \qquad \frac{k'}{k} = \varepsilon.$$

Il vient :

$$\frac{dx}{dt} = k\left\{ PQ + (1 + \lambda - \varepsilon)x^2 - (P + Q)x + \frac{\alpha + \beta}{k}P + \frac{\gamma + \delta}{k} \right\}.$$

Remarquons maintenant que cette même équation dans le cas de l'équilibre, c'est-à-dire pour $x = \xi$, devient :

$$0 = k\left\{ PQ + (1 + \lambda - \varepsilon)\xi^2 - (P + Q)\xi + \frac{\alpha + \beta}{k}P + \frac{\gamma + \delta}{k}Q \right\}.$$

Retranchons ces deux équations l'une de l'autre, et posons pour abréger :

$$h = \frac{k(P + Q) + (\alpha + \beta)P + (\gamma + \delta)Q}{k(1 + \lambda - \varepsilon)} - \xi.$$

On aura :

$$\frac{dx}{dt} = k(1 + \lambda - \varepsilon)(h - x)(\xi - x).$$

En intégrant cette équation, on trouve :

$$\mathrm{L}\left(\frac{h-x}{h}\,\frac{\xi}{\xi - x}\right) = k(1 + \lambda - \varepsilon)(h - \xi)\,t.$$

Pour faciliter le calcul, passons des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires en multipliant par le module M, et posons :

$$\mathrm{M}k(1 + \lambda - \varepsilon)(h - \xi) = \psi.$$

Il vient :

$$\log\left(\frac{h-x}{\xi - x}\,\frac{\xi}{h}\right) = \psi t.$$

Dans le cas de l'acide acétique et de l'alcool, les auteurs trouvent :

$$\mathrm{M}k(1 + \lambda - \varepsilon) = 0{,}004.$$

Voici les résultats de leurs calculs, comparés à ceux de l'expérience :

1° Données... { 1 molécule d'acide acétique. 1 molécule d'alcool. Température ordinaire.

t en jours.	Valeurs de x observées.	Valeurs de x calculées.
10	0,087	0,052
19	0,121	0,101
41	0,200	0,196
64	0,250	0,269
103	0,345	0,370
137	0,421	0,435
167	0,474	0,480
190	0,496	0,503

Ici on a :

$h = 1{,}913$
$\xi = 0{,}6676$
$\psi = 0{,}0025$

2° Données... { 2 molécules d'acide acétique. 1 molécule d'alcool à la température ordinaire.

t en jours.	Valeurs de x observées.	Valeurs de x calculées.
10	0,078	0,073
19	0,134	0,132
41	0,246	0,259
64	0,314	0,358
103	0,450	0,490
137	0,537	0,571
167	0,618	0,633
190	0,640	0,670

Ici on a :

$h = 2{,}971$
$\xi = 0{,}856$
$\psi = 0{,}00282$

MM. Guldberg et Waage ajoutent que lorsqu'on applique la formule (10) au système où $P = 5$ et $Q = 1$, on trouve, d'après la formule, $\psi = 0{,}00375$, tandis que les observations donneraient $\psi = 0{,}0051$; pour les expériences à 100 degrés, la valeur de ψ n'est plus même constante. Ils attribuent toutes ces divergences à l'hétérogénéité des systèmes, car lorsqu'il s'y trouve beaucoup d'éther ou beaucoup d'eau, le mélange des quatre substances se fait mal. Pour les mêmes raisons, MM. Guldberg et Waage n'entrent pas dans la discussion des autres systèmes d'acide acétique et d'alcool éthylique. Ils citent seulement les résultats de leurs calculs pour les systèmes formés par l'acide acétique et l'alcool méthylique, et par l'acide acétique et l'alcool amylique :

ACIDE ACÉTIQUE ET ALCOOL MÉTHYLIQUE.

On trouve pour les constantes :

$$k = 1$$
$$k' = 0{,}18$$
$$\alpha + \beta = 0{,}0240$$
$$\gamma + \delta = 0{,}0836$$
$$\alpha + \gamma = 0{,}1116$$
$$\beta + \delta = -0{,}004$$

Données. 1 molécule d'acide acétique, Q molécules d'alcool méthylique.

Q.	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
1	0,675	0,674
1,5	0,759	0,777
2,0	0,840	0,824

Données. P molécules d'acide acétique. 1 molécule d'alcool méthylique.

P	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
1	0,675	0,674
1,5	0,792	0,800
2	0,860	0,854

Données. 1 molécule d'acide acétique. 1 molécule d'alcool méthylique. Q' molécules d'eau.

Q'	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
0	0,675	0,674
1	0,574	0,569
2	0,497	0,500

ACIDE ACÉTIQUE ET ALCOOL AMYLIQUE.

On trouve pour les constantes :

$$k = 1$$
$$k' = 0{,}2036$$
$$\alpha + \beta = 0{,}0116$$
$$\gamma + \delta = 0{,}0180$$
$$\alpha + \gamma = 0{,}0544$$
$$\beta + \delta = -0{,}0218$$

Données. 1 molécule d'acide acétique. Q molécules d'alcool amylique.

Q	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
1	0,682	0,680
2	0,869	0,853
3	0,894	0,903

Données. P molécule d'acide acétique. 1 molécule d'acide amylique.

P	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
1	0,682	0,680
2	0,870	0,854
3	0,900	0,900

Données. 1 molécule d'acide acétique. 1 molécule d'alcool amylique. Q' molécules d'eau.

Q'	Valeurs de ξ observées.	Valeurs de ξ calculées.
0	0,682	0,680
1	0,600	0,574
2	0,494	0,507
3	0,450	0,463

§ 4. — DÉCOMPOSITION D'UN SEL INSOLUBLE PAR UN SEL SOLUBLE

133. Théorie générale. — La théorie de cette réaction, basée sur les principes généraux que nous avons donnés plus haut, a été développée par MM. Guldberg et Waage en 1879 (*Journal für praktische Chemie*, année 1879, tome XIX, p. 88 et suivantes). Nous traduisons littéralement cette partie de leur travail :

« Dans le cas où un corps insoluble se trouve dans un liquide, on ne peut admettre que sa masse active, c'est-à-dire le nombre de molécules qui prennent part à la réaction, augmente dans la même proportion que son poids total... Aussi, lorsqu'on emploie des corps insolubles, il convient d'organiser les expériences de manière que la *masse de ces corps insolubles reste constante* pendant toute la série des expériences. Il n'y a aucune difficulté d'arriver à ce résultat, car il suffit d'avoir les corps insolubles en quantité suffisamment grande pendant toute la durée de la réaction et, en outre, d'avoir soin que le volume total de la dissolution soit le même pour toutes les expériences. Des recherches directes, instituées dans ce but, nous ont montré qu'une augmentation assez grande de la quantité absolue d'un corps insoluble n'accroît pas sa masse active d'une manière notable. Par exemple, on peut admettre que dans cent centimètres cubes d'une dissolution, un gramme ou deux grammes d'un corps insoluble donnent le même résultat.

» Si l'on suppose que les corps insolubles agissent avec une masse constante, on peut introduire cette masse dans les équations comme une grandeur constante et la déterminer ensuite d'après les expériences, soit à elle seule, soit réunie aux autres constantes inconnues.

» Prenons les mêmes notations que dans le n° 127 (§ 1 de ce chapitre), et considérons un système de quatre corps, donnant une double décomposition représentée par l'équation suivante :

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

« Les conditions de l'équilibre pourront s'écrire :

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

» Admettons que les corps A et B soient insolubles, et que leurs masses p et q puissent être regardées comme constantes ; nous pouvons alors poser :

$$\frac{p}{q} = c$$

et nous obtenons :

$$k_1 \frac{p_1}{q_1} = c\, k. \qquad (1)$$

» En posant pour abréger $\frac{ck}{k_1} = c_1$, il vient :

$$\frac{p_1}{q_1} = c_1. \qquad (2)$$

» Ainsi, le *rapport entre les quantités des deux corps solubles est toujours le même pour l'équilibre.*

» Admettons que les corps insolubles aient des masses actives égales, ce qui a lieu dans beaucoup de cas ; alors le rapport c_1 est égal à $\frac{k}{k_1}$.

» Soient P_1 et Q_1 les quantités des deux corps solubles existant à l'origine, et admettons que la quantité ξ de A_1 se transforme en B_1 ; on aura :

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{et} \quad q_1 = Q_1 + \xi.$$

» Et ces valeurs, introduites dans l'équation (2), donnent, tous calculs faits, pour la limite de la réaction :

$$\xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}. \qquad (3)$$

» La marche de la réaction avec le temps peut se calculer de la même manière que dans le n° 127.

» Si après le temps t une quantité x du corps A_1 est transformée en B_1 et si V est le volume du liquide, vitesse de la réaction entre A_1 et B est :

$$k_1 \frac{P_1 - x}{V} \frac{q}{V}.$$

» Et la vitesse de la r action entre A et B_1 :

$$k \frac{p}{V} \frac{Q_1 + x}{V}.$$

» La vitesse absolue correspond à la différence entre ces deux expressions ; elle est donc :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 q}{V} [P_1 - x - c_1(Q_1 + x)]. \qquad (4)$$

» Si dans cette équation, on introduit la valeur ξ de la limite, on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 q}{V^2} (1 + c_1)(\xi - x).$$

» L'intégration donne :

$$L \frac{\xi}{\xi - x} = \frac{k_1 q}{V^2} (1 + c_1) t. \text{»} \qquad (5)$$

134. Applications. — I. — Prenons comme premier exemple :

A = sulfate de baryte, B = carbonate de baryte,
A_1 = sulfate de potasse, B_1 = carbonate de potasse.

Les recherches de MM. Guldberg et Waage, sur cette réaction, ont été décrites dans leurs *Études sur les affinités chimiques*, page 11, et résumées dans la Ire partie de ce travail (voir n° 58, III).

Ils concluent de leurs expériences :

$$c_1 = \frac{1}{4}$$

et l'on peut ainsi écrire pour l'état d'équilibre :

$$\frac{\text{Quantité de sulfate de potasse}}{\text{Quantité de carbonate de potasse}} = \frac{1}{4},$$

ou, en d'autres termes, la *quantité totale de potasse se partage de manière que les $\frac{4}{5}$ passent à l'état de carbonate et le $\frac{1}{5}$ à l'état de sulfate.*

A l'aide de cette règle, on peut facilement calculer la proportion de l'un des sels transformée dans l'autre. Si l'on emploie l'équation (3) du n° 133, il faut remarquer que la valeur positive de ξ signifie que la proportion ξ du sulfate de potasse primitif est changée en carbonate de potasse ; si, au contraire, ξ est négatif, cela veut dire que la proportion ξ du carbonate de potasse primitif est changée en sulfate de potasse.

Quantité primitive de sulfate de potasse P_1.	Quantité de carbonate de potasse Q_1.	Quantité transformée	
		ξ observé.	ξ calculé.
0	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0	2	0,395	0,400
0	1	0,176	0,200
0,25	2	0,200	0,200
0,25	2,5	0,300	0,300
0,25	3	0,408	0,400
0,25	3,8	0,593	0,560
0,50	2	trace.	0,000

II. — Prenons comme exemple :

A = sulfate de baryte, B = carbonate de baryte,
A_1 = sulfate de soude, B_1 = carbonate de soude.

On déduit des expériences :

$$c_1 = \frac{1}{5}.$$

et on peut en conséquence écrire pour l'équation d'équilibre :

$$\frac{\text{Quantité de sulfate de soude}}{\text{Quantité de carbonate de soude}} = \frac{1}{5},$$

d'où il résulte que la masse totale de soude se partage de telle sorte qu'au moment de l'équilibre il y en ait $\frac{1}{6}$ à l'état de sulfate de soude et $\frac{5}{6}$ à l'état de carbonate de soude :

Quantité primitive de sulfate de soude P_1.	Quantité de carbonate de soude Q_1	Quantités transformées ξ observé.	ξ calculé.
0	5	0,837	0,833
0	3,5	0,605	0,583
0	2	0,337	0,333
0	1	0,157	0,167
0,2956	3	0,234	0,254
0,2956	3,86	0,438	0,397
0,2956	4,70	0,440	0,437
0,2956	4,73	0,558	0,543

135. Influence des actions secondaires. — En 1867, MM. Guldberg et Waage avaient traité le même problème par une méthode beaucoup plus compliquée. Ils tenaient compte alors par des coefficients distincts non seulement de l'action du sulfate de baryte sur le carbonate de potasse et de l'action inverse du carbonate de baryte sur le sulfate de potasse, mais encore des actions secondaires et très discutables qui peuvent se produire :

entre le sulfate de baryte et le carbonate de baryte,
entre le sulfate de baryte et le sulfate de potasse,
entre le carbonate de potasse et le carbonate de baryte,
entre le carbonate de potasse et le sulfate de potasse,
et enfin entre l'eau et chacun des quatre sels en présence.

On a ainsi pour exprimer soit la limite, soit la vitesse de la réaction, une équation contenant un beaucoup plus grand nombre de coefficients indéterminés, et rappelant celle que nous avons citée pour l'éthérification. Nous croyons inutile de nous arrêter davantage sur cette théorie compliquée et discutable que ses auteurs eux-mêmes ont abandonnée en 1879.

§ 5. — RÉACTIONS DU FER SUR LA VAPEUR D'EAU ET DE L'OXYDE DE FER SUR L'HYDROGÈNE.

136. J'appliquerai encore la méthode générale indiquée précédemment à l'interprétation des expériences classiques de M. H. Sainte-Claire Deville, sur les actions inverses de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer à des températures élevées (voir Ire partie, n° 60)

Du fer, porté à une température constante, est mis en présence d'une atmosphère limitée de vapeur d'eau ayant une tension e qui est maintenue constante. On constate que l'hydrogène produit atteint une tension h qui est fonction à la fois de la température et de la tension e de la vapeur d'eau

L'équilibre résulte des deux réactions inverses simultanées de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer. On peut, à chacune de ces réactions, appliquer les considérations développées à propos de la combinaison dans un système non homogène. Comme le fer est en grand excès, sa masse active M, qui dépend surtout de sa surface, peut être considérée comme constante. Il en est de même de la masse active M_1 de l'oxyde de fer au moment où l'équilibre est atteint.

La quantité de corps transformée par l'action de la vapeur d'eau sur le fer, rapportée à l'unité de temps, est donc :

$$M.\varphi(e).$$

La quantité transformée par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de fer dans le même temps est de même :

$$M_1\varphi_1(h).$$

La relation caractéristique de l'équilibre est donc :

$$M.\varphi(e) = M_1\varphi_1(h);$$

φ et φ_1 sont des fonctions que l'on peut prendre en général avec la forme exponentielle, d'où :

$$\frac{e^{\beta}}{h^{\beta_1}} = \frac{M_1}{M}.$$

Si les fonctions φ et φ_1 se réduisaient à une simple proportionnalité ou que β fût égal à β_1, il résulterait de cette équation que le rapport $\frac{e}{h}$ serait constant pour une même température.

En fait, M. Deville a reconnu qu'il n'y a pas proportionnalité entre les tensions de l'hydrogène et de la vapeur d'eau quand la température du fer reste constante (1). Néanmoins, les différences ne sont pas très considérables; on peut donc en conclure que β_1 est peu différent de β, c'est-à-dire que les deux réactions inverses sont soumises à des lois peu différentes.

(1) M. H. Deville conclut de ses expériences qu'il n'y a aucune proportionnalité entre les deux tensions quand la température reste constante (*Comptes rendus*, tome LXX, p. 1205). M. Debray, au contraire, dit que « l'oxyde de fer cesse de se réduire dans l'hydrogène lorsqu'il y a entre les tensions de la vapeur d'eau formée et de l'hydrogène restant un rapport constant pour chaque température. » (*Comptes rendus*, tome LXXXVIII, p. 1341, 2e note).

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

D'APRÈS LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

137. L'étude des équilibres chimiques peut être abordée par une tout autre méthode que celle que nous avons suivie jusqu'ici, c'est-à-dire en partant de la théorie mécanique de la chaleur. Les principes mêmes de cette théorie ne permettent que d'envisager les conditions de l'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final. En revanche, ils conduisent à des indications très précises pour l'influence de la température sur les réactions.

Nous nous bornerons à signaler les conclusions générales auxquelles on est arrivé dans cet ordre d'idées. Quelques incertitudes subsistent encore dans une pareille étude où l'on applique immédiatement aux phénomènes chimiques les méthodes de calcul en usage pour les phénomènes physiques. Nous chercherons surtout à comparer les résultats numériques obtenus à ceux qu'a donnés l'expérience.

CHAPITRE PREMIER

Dissociations des systèmes non homogènes.

138. La dissociation d'un corps composé solide, qui donne un gaz en se décomposant, rappelle complètement la vaporisation d'un liquide en vase clos; on a donc cherché à étendre à la transformation d'état chimique les lois qui, pour la transformation d'état physique, relient la tension à la quantité de chaleur. Des considérations théoriques de ce genre ont été émises par M. Peslin, M. Naumann, M. Horstmann, M. Moutier (voir en particulier la notice de M. Moutier sur les changements d'état non réversibles, *Revue scientifique* du 2 octobre 1880, et le travail du même auteur dans l'*Encyclopédie chimique*; voir dans le chapitre II, § 3 ci-après, la théorie de M. Horstmann). Nous croyons utile de reproduire textuellement la note publiée à ce sujet par M. Peslin dès 1871.

139. Théorie de la dissociation des systèmes non homogènes, d'après M. Peslin.— (*Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, p. 208.) « Les chimistes qui ont étudié les lois suivant lesquelles varie

avec la température la tension de dissociation des composés chimiques ont reconnu de grandes analogies entre ces lois et celles des tensions maxima des vapeurs saturées; mais je ne crois pas qu ils aient cherché une explication théorique de ces analogies. Cependant les principes de la théorie mécanique de la chaleur me paraissent rendre aisément compte de la corrélation intime qui existe entre ces phénomènes, les uns d'ordre physique, les autres d'ordre chimique.

» On sait que le second principe de la théorie mécanique de la chaleur, autrement dit principe de Carnot, a permis d'établir une équation différentielle déterminant la loi des tensions maxima des vapeurs saturées, en fonction de leurs chaleurs latentes de vaporisation. Cette équation est la suivante :

$$E \frac{L}{273 + t} = (u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

$E = 425$ kilogrammètres, équivalent mécanique d'une calorie.

L, chaleur latente de vaporisation à $t°$, rapportée à l'unité de poids du liquide, et exprimée en calories.

u', volume occupé, après vaporisation à $t°$, par l'unité de poids du liquide.

u, volume occupé, avant vaporisation à $t°$, par l'unité de poids du liquide

p, tension maximum de la vapeur saturée à $t°$, exprimée en kilogrammes.

» Cette équation, dite *équation de Clapeyron*, a été vérifiée de la manière la plus complète par les résultats des expériences de M. Regnault sur les chaleurs latentes et les tensions maxima des vapeurs, et son exactitude est aujourd'hui à l'abri de toute contestation.

» Or, quand on examine les raisonnements à l'aide desquels a été établie l'équation de Clapeyron, on reconnaît qu'ils peuvent être appliqués avec la même rigueur aux tensions de dissociation qu'aux tensions maxima des vapeurs; il n'y a qu'à remplacer le liquide qui se vaporise par le composé chimique qui se dissocie, et la chaleur latente de vaporisation par la chaleur latente de dissociation.

» En effet, prenons comme exemple la dissociation du carbonate de chaux; elle donne pour produits un gaz, l'acide carbonique, et un résidu fixe, la chaux. Le gaz produit à haute température dans le générateur peut être employé à mettre en mouvement une machine à feu, et, pour le condenser, il suffit de transporter dans l'enceinte à basse température la chaux provenant de la dissociation. Il est du reste certain que le phénomène est réversible, et que si, par un moteur extérieur, le mouvement de la machine à feu est renversé, la dissociation se produira dans l'enceinte à basse température, et la recomposition du carbonate de chaux dans l'enceinte à haute température, c'est-à-dire que le transport de la chaleur latente de dissociation se fera dans ce cas de l'enceinte froide à l'enceinte chaude. Nous sommes donc dans les conditions où le principe de Carnot peut être appliqué; il importe peu, au point de vue mécanique, que la chaleur que notre gaz moteur transporte du générateur au condenseur provienne d'une dissociation ou d'un changement d'état physique; si la chute de température du générateur au condenseur reste constante, nous aurons, quels

que soient le gaz et l'origine de la chaleur qu'il possède, une fraction constante de cette chaleur transformée en travail mécanique par le fonctionnement de la machine.

» Ainsi, conservons les notations indiquées plus haut pour le cas d'une vapeur, et supposons le gaz acide carbonique fonctionnant entre un générateur à la température t et un condenseur à une température plus basse, mais très voisine, $t-\varepsilon$. Pour un poids d'acide carbonique dissocié égal à l'unité, le travail mécanique développé dans la machine est $(u'-u)\frac{dp}{dt}\varepsilon$ (1), et la chaleur transportée du générateur au condenseur est L. Il doit y avoir équivalence entre le travail mécanique et une fraction de la chaleur transportée dont l'expression, d'après la théorie mécanique de la chaleur, est

$$\frac{t-(t-\varepsilon)}{273+t}=\frac{\varepsilon}{273+t}.$$

» Donc, nous aurons l'équation :

$$(u'-u)\frac{dp}{dt}\varepsilon = \mathrm{EL}\frac{\varepsilon}{273+t},$$

et, supprimant le facteur commun ε,

$$\mathrm{E}\frac{\mathrm{L}}{273+t}=(u'-u)\frac{dp}{dt},$$

ce qui est l'équation de Clapeyron.

» Les résultats obtenus par M. Debray, dans ses expériences sur les tensions de dissociation du spath d'Islande, peuvent être comparés à la valeur de la chaleur latente de décomposition du même corps déterminée antérieurement, et nous avons ainsi les éléments d'une vérification expérimentale de la formule de Clapeyron appliquée aux phénomènes de la dissociation.

» MM. Favre et Silbermann ont donné le chiffre de $308^{cal},1$ pour valeur de la chaleur absorbée par 1 gramme de spath d'Islande pendant sa décomposition en chaux et acide carbonique; ils n'indiquent pas la température de dissociation à laquelle se rapporte ce chiffre. Des expériences de M. Debray sur les tensions de dissociation P du même corps, je tire les deux résultats suivants :

1° $P_1 = 85^{mm}$, pour la température $T_1 = 860°$;
2° $P_2 = 520$ — — $T_2 = 1040°$.

(1) $(u'-u)$ est le volume développé par le piston de la machine pendant le passage de cette quantité d'acide carbonique et $\frac{dp}{dt}\varepsilon$ est la différence des tensions de dissociation de l'acide carbonique dans le générateur à $t°$ et le condenseur à $(t-\varepsilon)$, et par suite la différence des pressions exercées sur les deux bases du piston.

» J'admettrai que les expériences de MM. Favre et Silbermann ont été faites à des températures comprises entre 860 et 1040 degrés, et que dans cet intervalle les variations de chaleur de dissociation du spath d'Islande sont peu importantes.

» Dans l'équation de Clapeyron, le facteur $(u'-u)$ peut s'écrire :

$$u'-u=\left(1-\frac{u}{u'}\right)u'=\left(1-\frac{u}{u'}\right)\frac{(1+\alpha t)}{\delta_0}\frac{p_0}{p}$$

($\alpha=\frac{1}{273}$, coefficient de dilatation d'un gaz parfait; δ_0 étant la densité du gaz acide carbonique dissocié, ramenée à zéro et à la pression $p_0=760^{mm}$), et l'équation devient ainsi :

$$\mathrm{E}\frac{\mathrm{L}}{273+t}=\left(1-\frac{u}{u'}\right)\frac{(1+\alpha t)}{\delta_0}\frac{p_0}{p}\frac{dp}{dt};$$

d'où, résolvant par rapport à la tension de dissociation p,

$$\frac{dp}{p}=\frac{\mathrm{E}}{p_0}\frac{\mathrm{L}\delta_0}{\left(1-\frac{u}{u'}\right)}\frac{\alpha dt}{(1+\alpha t)^2};$$

le facteur $\frac{\mathrm{E}}{p_0}$ est constant; le facteur $\frac{\mathrm{L}\delta_0}{\left(1-\frac{u}{u'}\right)}$ varie avec la température de dissociation t; mais, dans les limites entre lesquelles nous voulons intégrer l'équation, c'est-à-dire de $t=860°$ à $t=1040°$, nous admettons que L et δ_0 sont peu variables, et la valeur de $\left(1-\frac{u}{u'}\right)$ reste certainement comprise entre 1,000 et 0,998. Nous pouvons donc faire l'intégration en regardant ce facteur comme constant, et écrire :

$$\int_{\mathrm{P}_1}^{\mathrm{P}_2}\frac{dp}{p}=\frac{\mathrm{E}}{p_0}\left[\frac{\mathrm{L}\delta_0}{1-\frac{u}{u'}}\right]_1^2\int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2}\frac{\alpha dt}{(1+\alpha t)^2},$$

d'où l'on tire :

$$\log\text{ nép}\left(\frac{\mathrm{P}_2}{\mathrm{P}_1}\right)=\frac{\mathrm{E}}{p_0}\left[\frac{\mathrm{L}\delta_0}{1-\frac{u}{u'}}\right]_1^2\left(\frac{1}{1+\alpha\mathrm{T}_1}-\frac{1}{1+\alpha\mathrm{T}_2}\right).$$

» L'équation est rigoureuse pourvu que $\left(\frac{\mathrm{L}\delta_0}{1-\frac{u}{u'}}\right)_1^2$ soit censé représenter une certaine valeur moyenne de l'expression entre parenthèses se rapportant à une température comprise entre les températures extrêmes T_1 et T_2.

» Je pourrais substituer directement dans cette équation les valeurs P_2, T_2, P_1, T_1 indiquées précédemment, et celles bien connues de E, p_0 et δ_0, et tirer la valeur de L, chaleur latente de dissociation rapportée à l'unité de poids du gaz dissocié. Mais, afin de mieux vérifier la corrélation des phénomènes de dissociation et de vaporisation, et aussi pour n'avoir dans la formule que des rapports de quantités de même espèce, je comparerai la dissociation du spath d'Islande à la vaporisation de l'eau entre les mêmes limites de pression P_1 et P_2.

» Les tables de tensions maxima de la vapeur d'eau de M. Regnault donnent :

1° pour $P_1 = 85^{mm}$.......... $t_1 = 48°,4$
2° pour $P_2 = 520$........... $t_2 = 89,8$

» Pour la température moyenne $\frac{t_1 + t_2}{2} = 69°,1$, la formule des chaleurs latentes de vaporisation de l'eau du même physicien donne la valeur $L = 558^{cal},2$.

» L'équation de Clapeyron étant applicable au phénomène de la vaporisation de l'eau, nous pouvons écrire :

$$\log \text{nép}\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{E}{p_0} \frac{558,2 . \Delta_0}{\left(1 - \frac{u}{u'}\right)_1^2} \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1} - \frac{1}{1 + \alpha t_2}\right)$$

(Δ_0 étant la densité de la vapeur d'eau rapportée à zéro et à la pression $p_0 = 760^{mm}$).

» Comparant à l'équation relative à l'acide carbonique dissocié, on tire, pour L, la valeur (1)

$$L = 558^{\mathrm{Cal}},2 \frac{\Delta_0}{\delta_0} \frac{\left(\frac{1}{1 + \alpha t_1} - \frac{1}{1 + \alpha t_2}\right)}{\left(\frac{1}{1 + \alpha T_1} - \frac{1}{1 + \alpha T_2}\right)},$$

ou encore :

$$L = 558^{\mathrm{Cal}},2 \frac{0.622}{1,529} \frac{(t_2 - t_1)}{(T_2 - T_1)} \frac{(1 + \alpha T_1)(1 + \alpha T_2)}{(1 + \alpha t_1)(1 + \alpha t_2)}.$$

» Substituant les valeurs de t_2, t_1, T_2, T_1 et celle de $\alpha = \frac{1}{273}$, on obtient :

$$L = 666^{\mathrm{Cal}},7.$$

» L est la chaleur latente de dissociation rapportée à l'unité de poids, soit le gramme, d'acide carbonique. Pour la rapporter au gramme de spath d'Islande,

(1) Je supprime, dans cette valeur, les deux facteurs $\left(1 - \frac{u}{u'}\right)_1^2$, dont chacun est égal à 0,999 a moins d'un millième près, et dont le rapport peut être admis égal à l'unité.

il suffit de multiplier la valeur précédente par la proportion en poids d'acide carbonique renfermé dans 1 gramme de carbonate de chaux. Cette proportion est de $0^{gr},440$; donc la chaleur de dissociation de 1 gramme de spath d'Islande doit être

$$0,440 \times 666,7 = 293,3.$$

» Ce chiffre diffère de moins de $\frac{1}{20}$ de celui donné par MM. Favre et Silbermann (308,1); et l'accord paraîtra très satisfaisant, si l'on considère que les deux chiffres peuvent se rapporter à des températures différentes de dissociation.

» Je ferai remarquer, en terminant, la variété des phénomènes auxquels l'équation de Clapeyron peut être appliquée. Les raisonnements que nous avons faits en prenant comme exemple le carbonate de chaux peuvent être répétés au sujet d'un composé gazeux, tel que la vapeur d'eau, pour trouver la loi des tensions de dissociation de ses éléments; de même au sujet d'une dissolution, telle que celle du gaz ammoniac dans l'eau, pour trouver la loi de variation du pouvoir dissolvant avec la température; de même au sujet d'un corps avide d'eau, tel que la potasse caustique, pour trouver la loi des tensions maxima de la vapeur d'eau qu'il laisse dans un gaz humide. La seule condition à vérifier est la *réversibilité* du phénomène; lorsque l'équilibre mobile correspondant à la tension maximum de dissociation est atteint, une variation, soit de la température, soit de la pression, doit, suivant qu'elle est en plus ou en moins, déterminer l'action chimique dans un sens ou dans le sens opposé, c'est-à-dire dans le sens de la dissociation ou dans celui de la recomposition. »

CHAPITRE II

Dissociations des systèmes homogènes.

140. La dissociation des systèmes homogènes a fait l'objet de plusieurs études théoriques distinctes, fondées sur la théorie mécanique de la chaleur, mais en partant de points de vue différents. Les résultats obtenus présentent certaines divergences : nous reproduirons donc ces travaux assez en détail pour qu'on puisse les comparer en connaissance de cause.

§ 1. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES DE M. CLAUSIUS ET DE M. DUPRÉ

141. M. Clausius, dans ses nombreux Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, a presque complètement laissé de côté les réactions chimiques. Il a seulement émis les considérations suivantes qui ne sont pas sans importance pour le sujet qui nous occupe (*Théorie mécanique de la chaleur*, par Clausius, traduction par Folie, 1re partie, 6e Mémoire, § 9, p. 282).

« ... La séparation des substances combinées chimiquement est aussi un accroissement de la *disgrégation* (1) de même que la combinaison chimique de substances auparavant séparées en est une diminution ; on peut donc réduire ces phénomènes aux mêmes considérations que la formation et la condensation de la vapeur. Il résulte de plusieurs faits connus que dans ces cas, la chaleur opère aussi un accroissement de disgrégation, puisque beaucoup de combinaisons sont décomposées en leurs éléments par la chaleur, comme l'oxyde de mercure et même l'eau à une température très élevée. On pourrait peut-être objecter que,

(1) Cette quantité que M. Clausius appelle *disgrégation* et qui représente le degré de division d'un corps a été définie par lui dans la *Théorie mécanique de la chaleur*, traduite par Folie, 1er volume, 6e Mémoire, p. 258 et 266.

Soit Z la disgrégation d'un corps, dZ son accroissement infiniment petit, dL le travail infiniment petit correspondant. On pose :

$$dL = kTdZ$$

$$\text{ou :}\quad dZ = \frac{dL}{kT}$$

et l'on choisit l'unité de disgrégation de telle sorte que $k = \frac{1}{A}$, en appelant A l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, soit $A = \frac{1}{423}$; on a dès lors :

$$dZ = \frac{AdL}{T}.$$

dans d'autres cas, une élévation de température sert à activer la combinaison de deux substances, que l'hydrogène et l'oxygène par exemple ne se combinent pas à une basse température, mais bien à une température élevée. Mais je crois qu'ici la chaleur n'exerce qu'une action secondaire, en contribuant à mettre les atomes dans des positions telles que les forces en vertu desquelles ils cherchent à s'unir puissent entrer en activité. D'après ma manière de voir, la chaleur ne peut jamais tendre à réunir les molécules : elle tend toujours, au contraire, à les séparer...

» ... Nous pouvons, au moyen du courant galvanique, produire d'une manière simple des combinaisons et des décompositions chimiques : dans ce cas, la cellule dans laquelle s'effectue le phénomène chimique est elle-même un élément galvanique, dont la force électro-motrice contribue à fortifier le courant, ou doit être vaincue par d'autres forces électro-motrices, de sorte que dans un cas il y a gain, dans l'autre consommation de travail. Je pense que nous pourrions d'une manière analogue diriger à notre gré, dans tous les cas, la combinaison ou la séparation des substances, en gagnant ou en consommant du travail, si nous possédions les moyens d'agir sur les atomes isolés, et de les placer l'un relativement à l'autre dans les positions voulues. Je crois aussi que la chaleur, abstraction faite de ses effets secondaires, a dans tous les phénomènes chimiques, une tendance déterminée à s'opposer à l'union des atomes et à en activer la séparation, et que la puissance de cette action est également soumise à la loi générale énoncée plus haut. »

Dans les travaux de M. Dupré sur la théorie mécanique de la chaleur, on trouve aussi quelques considérations sur les changements d'état chimique, mais les indications qui en résultent ne sont pas assez précises pour qu'il paraisse utile de les reproduire ici (M. Dupré, *Annales de chimie et de physique*, 4ᵉ série, tome III, 2ᵉ partie du 2ᵉ Mémoire, p. 86 à 90 ; tome IX, 5ᵉ Mémoire, p. 310 et suivantes ; tome XIV, 7ᵉ Mémoire, p. 450 et 462).

§ 2. — TEMPÉRATURE DES FLAMMES : ETUDES DE M. VICAIRE.

142. M. Vicaire a publié une étude théorique très intéressante sur la relation entre la température et la dissociation dans les flammes. Il ne s'y est pas proposé directement de déterminer la loi de la dissociation dans un milieu maintenu à une température constante. Néanmoins l'importance de ce travail nous fait reproduire *in extenso* l'extrait inséré par l'auteur dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de l'année 1868, 2ᵉ semestre (Mémoire dans les *Annales de chimie et de physique*, année 1870, tome XIX, p. 198) :

« Lorsqu'un mélange gazeux placé dans une enceinte imperméable à la chaleur entre en combustion, la chaleur dégagée est employée uniquement à échauffer la masse, et l'on peut aisément calculer la température qu'elle aura atteinte après la combustion d'une fraction déterminée de l'élément combustible.

» En supposant cette combustion complète, on obtient les formules ordinaires des températures de combustion ; mais ces formules donnent des résultats bien supérieurs aux températures qu'on observe réellement, et les beaux travaux de M. H. Sainte-Claire Deville nous en montrent nettement la raison : c'est qu'à partir d'un certain point l'élévation de la température met obstacle à une combustion plus complète, parce qu'aucune combinaison ne peut avoir lieu sans déterminer une dissociation qui la compense exactement.

» Si l'on a déterminé par expérience la température, on en déduit aisément la quantité de gaz qui a été brûlée, par la même équation qui, si l'on connaissait la quantité brûlée, donnerait la température.

» Mais cette équation, que j'établis d'ailleurs d'une manière un peu plus générale qu'on ne l'avait encore fait, ne tient pas lieu des anciennes formules de combustion ; elle ne permet pas de prévoir la température de combustion d'un mélange donné, car elle renferme deux grandeurs également inconnues à l'avance, la quantité brûlée et la température.

» Déterminer ces deux grandeurs pour un mélange donné, tel est le problème que je me suis posé, en supposant connu dans tous ses détails le phénomène de la dissociation. Bien que cette supposition soit loin d'être réalisée, la solution de ce problème offre, dès à présent, un certain intérêt, en ce qu'elle permet de se rendre compte des circonstances qui peuvent influer sur la température de combustion et du sens de cette influence. On verra d'ailleurs qu'elle suggère divers moyens d'étudier expérimentalement la dissociation.

» Soit d'abord un mélange à équivalents égaux d'oxygène et d'hydrogène ; appelons c la chaleur spécifique de ce mélange, c' celle de la vapeur d'eau, et soit, à un instant donné, k la fraction du mélange qui n'est pas encore brûlée : on établit aisément la relation :

$$[kc + (1 - k) c'] t = (1 - k) 3240,$$

d'où

$$k = \frac{3240 - c't}{3240 + (c - c')t}, \qquad (1)$$

» En prenant t pour abscisse et k pour ordonnée, cette équation est celle d'une hyperbole dont chaque point, dans la partie à coordonnées positives, représente un des états par lesquels passerait successivement le mélange si la combustion pouvait arriver à être complète. L'ordonnée définit la composition du mélange, l'abscisse donne la température.

» D'autre part, considérons de la vapeur d'eau portée à une température graduellement croissante. Soit u la tension de dissociation à un instant donné, c'est-à-dire la fraction qui s'est transformée en un mélange à équivalents égaux d'oxygène et d'hydrogène ; si nous supposons la pression constante, u sera fonction de la température seule ; soit

$$u = f(t). \qquad (2)$$

» Cette équation sera celle d'une courbe qui représentera aussi les états successifs de la vapeur d'eau.

» D'après les positions des points où les courbes (1) et (2) coupent l'axe des t et l'horizontale $k=1$, elles doivent forcément se couper entre ces deux lignes.

» Le point d'intersection correspond à un instant où la masse gazeuse en combustion est identique de composition et de température avec de l'eau dissociée. Or, celle-ci est dans un état d'équilibre qu'elle est incapable de modifier par elle-même; il en est donc de même pour la masse gazeuse, c'est-à-dire que supposée toujours dans une enceinte imperméable à la chaleur, elle devra persister indéfiniment dans le même état. C'est donc là l'état stationnaire, et la température correspondante est la *température réelle de combustion*

» Ainsi, cette température sera donnée par l'équation :

$$\frac{3240 - c't}{3240 + (c - c')t} = f(t). \tag{3}$$

» Si le mélange gazeux, au lieu d'être primitivement à zéro, renfermait en plus qu'à zéro une quantité de chaleur v, positive ou négative, les équations deviendraient :

$$k = \frac{3240 + v - c't}{3240 + (c - c')t} = f(t). \tag{4}$$

» Si, au lieu d'être sec, le mélange renfermait avant toute combustion une fraction q de son poids à l'état d'eau, on aurait

$$k = \frac{3240\,(1 - q) + v - c't}{3240 + (c - c')t} = f(t). \tag{5}$$

» Dans ces divers cas, il n'y a jamais en présence que de la vapeur d'eau et du gaz tonnant; si nous supposons la première toujours la même, la dissociation ne changera d'un cas à l'autre que par l'effet de la température. La fonction $f(t)$ est donc toujours la même. Si donc on se place successivement dans différents cas, en faisant varier v et q, c'est-à-dire la température et l'humidité initiales, et qu'on observe la température de combustion, on en déduira diverses valeurs de $f(t)$, c'est-à-dire qu'on aura la loi qui lie la tension de dissociation et la température sous la pression considérée.

» Les équations (4) sont également vraies à quelque moment que la quantité de chaleur v soit ajoutée ou retranchée. Elles conviennent donc, en y supposant v négatif, aux états successifs de la masse lorsqu'elle se refroidit à partir du maximum de température. On est conduit ainsi à une autre méthode pour obtenir $f(t)$: ce serait d'observer simultanément, pendant le refroidissement de la masse, les quantités de chaleur qu'elle abandonne et les températures par lesquelles elle passe.

» Si chaque kilogramme de gaz tonnant plus ou moins chaud et humide était

mélangé avec un poids p d'un gaz non susceptible d'entrer en réaction, et de chaleur spécifique c'', on aurait :

$$k = \frac{3240\,(1-q) + v - (c' + pc'')t}{3240 + (c - c')t} = f_1(t). \qquad (6)$$

» J'introduis ici une nouvelle fonction $f_1(t)$, parce qu'on peut supposer, jusqu'à preuve du contraire, que la présence d'un gaz étranger modifie la dissociation.

» Il est évident qu'en faisant varier seulement v et q on pourra déterminer la fonction $f_1(t)$. En faisant ensuite varier la nature et la quantité du gaz mélangé, on verra comment ces circonstances modifient la dissociation.

» En admettant l'identité de $f(t)$ et de $f_1(t)$, on voit aisément que si l'on compare deux mélanges pour lesquels la température de combustion *totale*, celle que donnent les formules ordinaires, est la même, mais l'un sec et renfermant un gaz étranger tel que l'azote, l'autre sans gaz étranger, mais humide, la température *réelle* de combustion sera moindre pour ce dernier.

» Il est clair que ces formules s'appliquent à l'oxyde de carbone avec de simples modifications numériques. Elles conviennent également, quelle que soit la pression, pourvu que celle-ci soit constante dans chaque cas

» Sans essayer prématurément d'indiquer les dispositions par lesquelles j'espère réaliser au moins quelques-uns des cas considérés, je passe à l'examen d'un récent Mémoire de M. Bunsen sur la question qui m'occupe.

» M. Bunsen fait détoner les mélanges gazeux dans un eudiomètre à soupape, et il calcule la température d'après la pression qui se développe à l'instant de l'explosion. Ce cas diffère en deux points de ceux que nous avons considérés : d'abord, il faut introduire dans les formules les chaleurs spécifiques à volume constant, et non plus à pression constante ; ensuite, la pression ne reste pas constante, mais elle augmente jusqu'au moment du maximum de température. Ces deux circonstances tendent à augmenter la température réelle de combustion, du moins si l'on admet que *la pression tend à diminuer la tension de dissociation*.

» On comprend ainsi que M. Bunsen trouve pour le gaz de la pile 2800 degrés, et M. Deville, opérant sous la pression ordinaire, seulement 2500 degrés.

» Je discute ensuite la conclusion théorique de M. Bunsen, d'après laquelle la dissociation serait un phénomène non pas continu, mais variant brusquement à certaines températures, dans l'intervalle desquelles il resterait constant, variant d'ailleurs de telle manière qu'il y ait toujours un rapport simple entre la partie dissociée et celle qui ne l'est pas.

» Je montre que cette conclusion est *à priori* peu vraisemblable, car cette production instantanée d'un phénomène qui entraîne un dégagement ou une absorption de chaleur, alors que l'échange de chaleur avec les corps ambiants est nécessairement continu, devrait déterminer des variations brusques de température qu'on n'observe pas.

» M. Bunsen évite la difficulté en admettant que, lors du passage d'un rap-

port simple à un autre, la température reste constante. Mais on devrait observer cette période de constance. Ainsi, dans la flamme d'un chalumeau à gaz mêlés, dont les diverses parties offrent précisément les états successifs d'un mélange en combustion qui se refroidit, on devrait observer une étendue très appréciable où la température serait constante. Or, les expériences précises de M. Deville, sur le chalumeau à oxyde de carbone, indiquent un décroissement continu de la température comme de la dissociation.

» D'ailleurs, pendant cette période de température invariable, qui doit représenter une fraction très notable de la durée totale du refroidissement, il y aurait passage graduel, et non brusque, d'un rapport simple à un autre. Le rapport simple ne serait donc pas une loi naturelle absolue.

» Enfin, la discussion même des expériences laisse au moins beaucoup de doutes sur la légitimité de la conclusion. »

§ 3. — THÉORIE DE LA DISSOCIATION D'APRÈS M. HORSTMANN (1).

143. Principes de la théorie. — « Les phénomènes de dissociation offrent un caractère commun : on y voit une réaction, dans laquelle la chaleur a à vaincre les forces chimiques, s'y étendre seulement à une partie de la masse, quoique celle-ci soit soumise uniformément dans toutes ses parties aux mêmes influences... Le degré de dissociation, c'est-à-dire la proportion de la masse à laquelle s'étend la réaction lors de la limite, dépend des circonstances extérieures, c'est-à-dire de la température, de la pression, du volume, du rapport des masses réagissantes, etc., et ces différents facteurs ont une influence différente suivant la nature et l'état d'agrégation des corps.

I.— » ... Clausius (*Abhandlungen Sammlung*, tome II, p. 34, traduction française de Folie, 1re partie, p. 407, 412, 421) a su donner à certaines idées de W. Thomson une forme mathématique, en définissant une grandeur, l'*entropie* (2), qui dans tous les changements de la nature va toujours en augmentant et qui, au contraire, par aucune force naturelle connue, ne peut devenir plus petite. Il peut y avoir seulement des phénomènes dans lesquels l'entropie reste constante ; tels sont les mouvements stationnaires que nous attribuons aux atomes d'un corps de température constante.

(1) Cette théorie est extraite du Mémoire publié par M. Hortsmann dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie* (t. CLXX, 20 novembre 1873). M. Horstmann avait antérieurement développé une théorie de la dissociation reposant sur d'autres bases (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, tome I, p. 216). Il reconnaît dans le Mémoire cité ici que cette première théorie était en contradiction avec l'expérience. — Voir encore les remarques présentées par M. Pfaundler dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1876, n° 14, p. 1152.

(2) Soit S l'entropie; soit Q la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un corps pendant qu'il passe d'un état initial à son état actuel; soit T la température absolue. On a par définition :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

» D'après moi, dans les phénomènes de dissociation, la cause de la limite est la même; elle se produit quand l'entropie est devenue aussi grande que cela est possible avec tous les changements qui pourraient survenir. Le problème est donc résolu si l'on sait dans quelles circonstances et de quelle manière l'entropie est modifiée dans les phénomènes dont il s'agit.

» ...Si à une température absolue T, il se développe une quantité de chaleur Q, l'entropie s'augmente de $\frac{Q}{T}$. Le phénomène inverse correspond à une diminution précisément égale de l'entropie; puisqu'en somme l'entropie ne peut pas diminuer, ce phénomène inverse ne peut jamais avoir lieu sans qu'une augmentation précisément égale ou plus grande ne se produise en même temps.

II. — » .... Clausius a exprimé quantitativement l'arrangement des particules d'un corps au moyen d'une grandeur particulière, la *disgrégation*, qui dépend de cet arrangement et indique la grandeur de l'entropie qui y correspond (voir plus haut, n° 141)... La disgrégation est augmentée par la fusion et la vaporisation, ainsi que par la destruction des combinaisons chimiques; elle est diminuée par tous les phénomènes chimiques qui se produisent avec dégagement de chaleur. Mais les corps peuvent, tout en conservant le même état chimique et le même état physique, subir des modifications dans leur *disgrégation*. Par exemple, la disgrégation d'un gaz augmente quand il remplit un plus grand volume. Mais elle est constante quand le volume est constant et reste aussi la même quand un second gaz est amené dans le même espace.

» ..... On peut maintenant concevoir l'existence de l'état d'équilibre dans la dissociation. On voit que la dissociation appartient à une série de phénomènes dans lesquels l'entropie subit d'un côté une augmentation, d'un autre côté une diminution. Considérons un cas bien déterminé, par exemple la destruction d'un composé gazeux en éléments gazeux à volume constant; l'entropie éprouve alors les modifications suivantes :

» 1° Diminution par la transformation de la chaleur environnante, consommée pour effectuer un travail chimique;

» 2° Augmentation par suite de l'éloignement des atomes contenus dans les molécules qui se détruisent;

» 3° Augmentation par suite des variations de distance des molécules qui restent non détruites et qui doivent encore remplir uniformément le même espace;

» 4° et 5° Diminution parce que le nombre des molécules des deux éléments mis en liberté augmente et qu'elles sont ainsi pressées plus près les unes des autres.

» L'entropie sera la plus grande possible quand il y aura le plus possible de molécules détruites, mais le moins possible de chaleur consommée, et quand, en outre, les molécules de chacun des trois gaz seront éloignées le plus loin possible les unes des autres. En général, on n'arrive pas à ce résultat par la destruction totale du composé; il y aura donc seulement une décomposition *partielle*.

» Une réaction, quelle que soit sa nature, peut commencer et se continuer seulement quand l'augmentation que subit l'entropie par suite de phénomènes parti-

culiers dépasse la diminution qu'elle subit en même temps; nous savons en effet que pour l'ensemble, l'entropie ne peut pas diminuer. La réaction doit donc cesser au moment où la diminution sera plus grande que l'augmentation, c'est-à-dire au moment où l'augmentation totale est nulle. On arrive ainsi à l'expression mathématique de la condition de l'équilibre dans la dissociation. C'est $dS = o$, en appelant S l'entropie du système. Cette équation contient toute la théorie de la dissociation. Transformons-la pour en déduire diverses conséquences.

» Soit dans ce but x la proportion exprimée en poids moléculaires d'un corps qui se décompose ou se combine à un autre. Cette quantité x peut alors servir de mesure pour le degré de dissociation, et toutes les autres quantités qui changent par suite de la réaction, y compris l'entropie, doivent être regardées comme fonctions de x. On peut donc écrire la condition de l'équilibre :

$$\frac{dS}{dx} = o.$$

Soit, en outre, Q la quantité de chaleur qui devrait être consommée pour détruire complètement, dans les circonstances actuelles, un poids moléculaire du corps. Alors pour achever la réaction, il faut encore la quantité de chaleur Qx dont on devra tenir compte dans le calcul de l'entropie du système. Si T est la température absolue et Z la disgrégation du système, on a (1) :

$$S = \frac{Qx}{T} + Z.$$

» S'il y a équilibre, on a :

$$\frac{dS}{dx} = \frac{1}{T}\left(Q + x\frac{dQ}{dx}\right) + \frac{dZ}{dx} = o.$$

» Nous développerons cette équation seulement pour des cas spéciaux et principalement pour le cas où un corps se décompose en deux autres. Supposons qu'à l'origine on emploie l'unité moléculaire d'un corps, et qu'à l'instant actuel il y en ait encore x non détruit ; supposons en outre que chaque molécule du corps composé se divise en r et s molécules des deux éléments; enfin admettons qu'on ait employé en excès un poids moléculaire m du premier élément. Alors les quantités relatives des trois corps réagissants sont :

$$\begin{array}{l} x \\ r(1-x) + m \\ s(1-x) \end{array}$$

» D'après cela, et en appelant Z_1, Z_2 et Z_3 la disgrégation rapportée au poids moléculaire pour chacun des trois corps en présence, on peut poser :

$$Z = xZ_1 + [r(1-x) + m]\,Z_2 + s(1-x)\,Z_3.$$

144. Dissociation des systèmes non homogènes. — » Supposons d'abord que le corps qui se détruit et l'un des produits de sa décomposition

(1) Cette partie du raisonnement ne peut-elle pas être sujette à discussion? (Note du traducteur.)

soient solides, le second produit de la décomposition étant gazeux et suivant les lois de Gay-Lussac et de Mariotte. Alors Z_1 et Z_2 sont indépendants de x et Z_3 dépend seulement de l'espace qui est à la disposition du gaz, c'est-à-dire de sa densité. Soit u le volume d'un poids moléculaire de ce gaz : on a d'après Clausius :

$$Z_3 = Z'_3 + \mathrm{AR} \log \text{nép.} \frac{u}{u_0},$$

où Z_3' est la disgrégation de la même masse de gaz quand elle est amenée au volume normal u_0 ; R est la constante exprimant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ramenée au volume moléculaire, et A est l'équivalent calorifique du travail. Si donc p est la pression du gaz, on a :

$$up = \mathrm{RT}.$$

» Q se compose le plus souvent, et ici en particulier, de deux parties : la chaleur propre de décomposition q, qui sera changée en action chimique, et la quantité de chaleur consommée pour surmonter la pression, c'est-à-dire pour produire un travail mécanique : cette dernière quantité est $\mathrm{A}pu$ ou ART. Les deux parties sont indépendantes de x.

» D'après ces données, notre équation principale prend pour le cas dont il s'agit la forme :

$$\frac{q}{\mathrm{T}} - \mathrm{AR} \log \text{nép.} \frac{u}{u_0} + \mathrm{C} = o,$$

où

$$\mathrm{C} = Z_1 - rZ_2 - sZ'_3$$

est le changement que la disgrégation subirait par la décomposition si le gaz qui se dégage avait le volume moléculaire u_0 : c'est donc une grandeur qui ne dépend plus de x, mais seulement de la température et aussi de q. L'équation contient donc seulement la grandeur u variable avec la réaction; elle exprime ainsi que u, ou en d'autres termes, d'après $up = \mathrm{RT}$, que la pression du gaz doit avoir une valeur entièrement déterminée quand l'équilibre a lieu.

» C'est ce que montrent les expériences faites sur les systèmes non homogènes, sur le carbonate de chaux par exemple.

» Si, comme première approximation, on regarde comme constantes q et C quoique en réalité, elles dépendent de la température, on arrive entre p et T à la même relation qui, en partant d'hypothèses analogues, doit s'appliquer à la vaporisation des liquides et qui a déjà été obtenue d'une autre manière (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. tome VIII, p. 125).

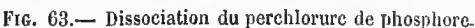
145. Dissociation des systèmes homogènes. — » ... Le second cas que nous ayons à considérer est la décomposition d'un corps gazeux en molécules gazeuses : alors Z_1 et Z_2 ont chacun la même forme que celle que nous avons trouvée précédemment pour Z_3. Les disgrégations dans un mélange gazeux s'ajoutent seulement comme les pressions partielles des trois gaz

» Dans les recherches dont on s'occupe ici, un poids moléculaire du premier corps donne une molécule des produits de la décomposition, et, *pendant la décomposition, la pression totale reste constante.* Dans ces conditions particulières notre équation fondamentale prend la forme suivante assez compliquée :

$$o = \frac{q}{T} + AR\left[1 + \frac{2x}{2 - x + m} - \text{log nép.}\ \frac{1}{u_0}\,\frac{x}{(1 - x + m)(1 - x)}\right] + C.$$

» C exprime ici le changement de disgrégation effectué dans la décomposition d'un poids moléculaire, en supposant qu'avant et après les gaz aient le volume moléculaire u_0, et cette constante C est indépendante de T si l'on admet pour les gaz les lois de Gay-Lussac et de Mariotte. Toutes les autres lettres ont la même signification que précédemment.

146. Comparaison de la théorie aux expériences sur le perchlorure de phosphore et le bromhydrate d'amylène. — (Voir Ire partie, n° 29.) » Si l'on pose $m = o$, l'équation s'applique aux recherches bien connues de M. Cahours sur le perchlorure de phosphore et de M. Würtz sur le bromhydrate d'amylène. Le degré de dissociation, qui peut se calculer au moyen de la densité de vapeur, doit dès lors être une fonction de T, comme le constate l'expérience. Si comme approximation, on regarde q et C comme constants, on peut se convaincre par la représentation graphique du phénomène que la forme de la fonction est d'accord avec l'expérience.


FIG. 63.— Dissociation du perchlorure de phosphore.

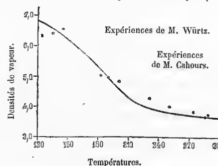
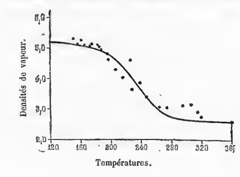


FIG. 64. — Dissociation du bromhydrate d'amylène.



147. Phénomènes d'éthérification. — » On doit remarquer que dans certaines circonstances l'influence de la température sur le degré de dissociation peut devenir insensible, par exemple lorsque $\frac{Q}{T}$ est très petit vis-à-vis des autres termes de l'équation fondamentale, et aussi quand la disgrégation des corps réagissants change très peu avec la température. Quelque chose de ce genre paraît avoir lieu, d'après les expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, dans l'action des acides organiques sur les alcools.

148. Décomposition de la vapeur d'eau par le fer. — » Examinons encore ici la réaction du fer sur la vapeur d'eau.

» Soient Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4 les disgrégations pour l'unité de poids moléculaire de chacun des corps réagissants : vapeur d'eau, fer, hydrogène, oxyde de fer. Ici, Z_1 et Z_3 ont pour la vapeur d'eau et pour l'hydrogène la forme donnée pour les gaz, tandis que Z_2 et Z_4 s'appliquent à des corps solides et sont, par conséquent, indépendants du degré de dissociation. Le travail extérieur se compense, puisque pour chaque volume d'eau un égal volume d'hydrogène est produit. On a, par conséquent, $Q=q$ et la condition de l'équilibre dans un espace limité devient :

$$\frac{q}{T} + \text{AR log nép.}\, \frac{p_1}{p} + C = o,$$

où C désigne encore le changement de disgrégation pour le cas où les gaz sont amenés au volume normal ; p_1 et p_2 exprIment les pressions partielles des gaz isolés. Le rapport *de ces deux pressions est constant à une température constante*. On ne peut pas augmenter la quantité de l'un des gaz sans que la quantité de l'autre gaz augmente dans la même proportion. Mais l'état d'équilibre est indépendant des quantités relatives des deux corps solides. Si l'on regarde q et C comme constants, l'équation approximative ainsi obtenue doit donner la relation entre $\frac{p_1}{p}$ et la température absolue T. Toutes ces conséquences ont été déjà, dans une occasion précédente, soumises à l'expérience et ont été trouvées d'accord avec elle.» (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, tome IV, p. 635.)

149. Combinaison de l'acide carbonique à l'ammoniac. — (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1877, tome CLXXXVII.) M. Horstmann, dans un second Mémoire, applique la même théorie au cas dont il s'agit en donnant simplement les indications suivantes :

« En général, quand un corps solide se dissocie en produisant deux gaz, de sorte que 1 molécule de la combinaison donne m et n molécules du 1[er] et du 2[e] élément, le mélange est en équilibre dans la période de dissociation, c'est-à-dire qu'il ne se produit plus ni combinaison, ni décomposition, lorsque les pressions partielles p_2 et p_3 des deux gaz satisfont à l'égalité :

$$p_2^{m} = p_3^{n} = \delta,$$

où δ est une fonction de la température seule, c'est-à-dire est constante quand la température ne change pas.

» Pour le chlorhydrate d'ammoniaque, on aurait $m=n=1$, d'où :

$$p_2 \times p_3 = \delta.$$

» Au contraire, pour la combinaison de l'acide carbonique et de l'ammoniac anhydres, on a : $m=1$ et $n=2$, d'où :

$$p_2 \times p_3^2 = \delta.$$

» D'après ces deux équations, la pression partielle de l'un des gaz doit diminuer quand celle de l'autre augmente. Mais, d'après la seconde équation, c'est-à-dire dans le cas de l'acide carbonique et de l'ammoniac, la diminution ne se fait pas sentir autant pour l'un des gaz que l'augmentation pour l'autre. »

M. Horstmann développe ensuite les conséquences de cette équation et la comparaison des résultats de l'expérience et de la théorie, absolument comme nous l'avons fait plus haut (voir IIIe partie, n° 110).

150. Application à l'acide iodhydrique. — J'appliquerai moi-même la théorie de M. Hortsmann à la dissociation de l'acide iodhydrique, afin d'en comparer les résultats à ceux de mes propres expériences.

Pour ne pas avoir à faire intervenir la quantité de chaleur dégagée dans la formation du composé (1), bornons-nous à étudier l'influence exercée par l'excès de l'un des éléments à une même température, 440 degrés. Réunissons tous les termes constants en un seul C, et passons des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires, en multipliant par 0,434 ; l'équation du n° 145 deviendra :

$$C = \frac{0{,}868\,x}{2-x+m} - \log \frac{x}{(1-x+m)\,(1-x)}.$$

Prenons comme point de départ le cas des proportions atomiques, où $m = o$, et où l'expérience a donné pour la température de 440 degrés, $x = 0{,}76$. La constante C se trouve ainsi déterminée, et l'équation prend la forme :

$$\log \frac{x}{(1-x+m)\,(1-x)} - \frac{0{,}868\,x}{2-x+m} = 0{,}5884.$$

(1) La quantité dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec la vapeur d'iode est très faible. M. Berthelot a trouvé successivement, pour H + I = 128gr :

En 1867-1868... + 1400 calories (*Bulletin de la Société chimique*, année 1867, p. 64, et année 1868, p. 105).

En 1867........ — 800 calories (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 9 avril 1877, p. 679).

En admettant que cette valeur *négative* doive s'appliquer aux températures de 350 et de 440 degrés (malgré le changement que peuvent y apporter les variations des chaleurs spécifiques), la formule indiquerait que la fraction de dissociation *décroît* avec la température, ce qui ne paraît pas conforme à l'expérience.

On a ainsi x, c'est-à-dire le rapport de la quantité combinée à la quantité de composé possible, ou, ce qui revient au même, le rapport de l'hydrogène combiné à l'hydrogène combinable. On peut en déduire, comme nous l'avons vu dans la IIIe partie (n° 106, II), le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, ce qui est le nombre donné immédiatement par l'expérience. On obtient ainsi les résultats suivants :

Valeurs de m nombre d'équivalents d'hydrogène en excès.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Valeurs de x' calculées.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total	
			calculé.	observé.
—	—	—	—	—
0	1	0,760	0,240	0,240 base du calcul
0,2755	0,784	0,844	0,338	0,350
0,50	0,667	0,8765	0,415	»
0,898	0,527	0,905	0,523	0,547
1,000	0,500	0,91	0,545	»
2,876	0,258	0,9482	0,755	0,774
3,000	0,250	0,95	0,763	»
19,000	0,050	0,9865	0,951	»
99,000	0,010	0,9979	0,990	»

La concordance avec les résultats de l'expérience est satisfaisante.

§ 4. — THÉORIE DE LA DISSOCIATION, D'APRÈS M. GIBBS.

151. Nous empruntons cette théorie à un long travail de M. Gibbs, professeur au collège Yale, à Newhaven (Connecticut). L'auteur, ainsi que l'a fait en France M. Dupré, s'y est trouvé amené à traiter ensemble les questions les plus diverses (*Équilibre des substances hétérogènes*, mémoire de 520 pages, publié de 1875 à 1878, dans les *Transactions of the Connecticut Academy of arts and sciences*, volume III : étude plus spéciale de la dissociation dans une note qui a paru en 1879 dans le volume XVIII de l'*American Journal of science and arts*, et qui a pour titre : *Sur les densités de vapeur de l'acide hypoazotique, de l'acide formique, de l'acide acétique et du perchlorure de phosphore*).

152. Principes de la théorie. — I. — M. Gibbs a étudié les phénomènes de dissociation en partant de principes analogues à ceux de M. Hortsmann ; il pose les lois suivantes :

« 1° Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles de l'état du système qui n'altèrent pas son énergie, la variation de son entropie soit ou nulle ou négative.

» 2° Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles de l'état du système qui n'altèrent pas son entropie, la variation de son énergie soit ou nulle ou positive. »

En partant de là, et en considérant des GAZ PARFAITS, on arrive à une équa-

tion qui lie la température avec le volume et avec les masses respectives des gaz libres et combinés.

On peut donc calculer la fraction de dissociation pour un état quelconque du système. La formule est d'une application beaucoup plus générale que celle de M. Hortsmann, parce qu'elle comprend tous les modes de condensation possibles et non pas seulement le cas d'une combinaison sans condensation.

II. — « L'énergie d'un mélange de gaz peut être représentée par une expression de la forme :

$$m_1(c_1t + E_1) + m_2(c_2t + E_2) + \dots$$

avec autant de termes qu'il y a de gaz différents : m_1, m_2, etc., désignent les quantités en poids des différents gaz ; c_1, c_2, etc... leurs chaleurs spécifiques à volume constant ; E_1, E_2, etc... d'autres constantes, et t la température absolue.

» De la même manière, l'entropie du mélange gazeux a pour expression :

$$m_1\left(H_1 + c_1Lt - a_1L\frac{m_1}{v}\right) + m_2\left(H_2 + c_2Lt - a_2L\frac{m_2}{v}\right) + \dots$$

v désigne le volume ; H_1, a_2, H_2, a_2, etc., désignent des constantes propres aux différents gaz ; a_1, a_2, etc... sont inversement proportionnels à leurs densités. Les logarithmes employés sont les logarithmes népériens.

» Ces expressions de l'énergie et de l'entropie s'appliquent sans aucun doute à un mélange de différents gaz (supposés à l'état de gaz parfaits) lorsqu'aucune action chimique ne peut se produire. Nous admettons qu'elles sont encore applicables aux cas qui vont nous occuper, quoiqu'une action chimique puisse s'y produire, et nous supposons que l'équilibre du mélange, en tenant compte de cette action chimique, soit toujours déterminé par la condition que l'entropie ait la plus grande valeur possible.

» La condition pour que l'énergie ne varie pas donne :

$$(m_1c_1 + m_2c_2 + \dots)\,dt + (c_1t + E_1)\,dm_1 + (c_2t + E_2)\,dm_2 + \dots = o. \quad (1)$$

» La condition pour que l'entropie soit un maximum exige que sa variation soit nulle lorsque l'énergie et le volume sont constants, ce qui donne :

$$o = \frac{m_1c_1 + m_2c_2 + \dots}{t}\,dt + \left(H_1 - a_1 + c_1Lt - a_1L\frac{m_1}{v}\right)dm_1 \quad (2)$$
$$+ \left(H_2 - a_2 + c_2Lt - a_2L\frac{m_2}{v}\right)dm_2 + \dots \text{ etc.}$$

» Éliminons dt ; nous avons :

$$o = \left(H_1 - a_1 - c_1 - \frac{E_1}{t_1} + c_1Lt - a_1L\frac{m_1}{v}\right)dm_1 \quad (3)$$
$$+ \left(H_2 - a_2 - c_2 - \frac{E_2}{} + c_2Lt - a_2L\frac{m_2}{v}\right)dm_2 + \dots \text{ etc.} »$$

Ces formules conduisent aux conséquences suivantes :

1° Lorsque le gaz composé est formé sans condensation, la limite de la disso-

ciation est indépendante de la pression (1); elle ne varie qu'avec la température.

2° Dans tout autre cas, la limite de la dissociation dans un gaz dépend à la fois de la température et de la pression. On peut alors, dans la période de dissociation, produire la décomposition par une simple diminution de pression.

Ces résultats théoriques s'accordent assez bien avec le petit nombre des résultats donnés par l'expérience pour la décomposition des systèmes homogènes gazeux. Il est vrai que dans le cas de l'acide iodhydrique formé sans condensation, la grandeur de la limite varie avec la pression ; mais entre quatre atmosphères et une atmosphère, ces changements sont assez restreints ; on pourrait peut-être à la rigueur les interpréter en admettant que les gaz ne sont pas, comme l'exige la théorie, des gaz parfaits. Au contraire, dans le cas de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique, où il y a condensation de moitié, les variations sont très considérables.

M. Gibbs a comparé numériquement sa théorie avec l'expérience en calculant les densités de vapeur observées dans différentes conditions de température et de pression pour les gaz suivants :

Acide hypoazotique,
Acide formique,
Acide acétique,
Perchlorure de phosphore.

Nous laisserons de côté les trois premiers corps, parce que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost y considèrent les variations de densités observées comme provenant surtout des variations physiques de la dilatation, de sorte que le gaz est très loin d'avoir l'état idéal que suppose la théorie. Nous examinerons seulement ce qui se rapporte au perchlorure de phosphore.

153. Application au perchlorure de phosphore. — (Voir Ire partie, n° 30.) Dans le cas du perchlorure de phosphore, 4 volumes de chlore s'uniraient à 4 volumes de protochlorure pour former 4 volumes du copmosé si la combinaison était complète. Désignons par les indices 2, 3, 5, ce qui se rapporte au chlore Cl^2, au protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et au perchlorure $PhCl^5$. Les constantes a_2, a_3 et a_5 étant inversement proportionnelles aux densités des trois gaz, on a :

$$a_2\, dm_2 = a_3\, dm_3 = -\, a_5\, dm_5,$$

et nous pouvons remplacer dm_2, dm_3 et dm_5 par $\frac{1}{a_2}$, $\frac{1}{a_3}$ et $\frac{1}{a_5}$, dans l'équation (3) du n° précédent; elle se trouve ainsi réduite à la forme suivante :

$$\mathrm{L}\,\frac{m_5 v}{m_2 m_3} = -\mathrm{A} - \mathrm{B}\,\mathrm{L}t + \frac{\mathrm{C}}{t}. \qquad (7)$$

(1) Ce résultat se comprend, sans calculs, d'après le point de vue dont on part, car dans ce cas il n'y a pas de changement de pression par le fait de la combinaison, et par conséquent pas de travail mis en jeu.

Éliminons m_2, m_3, m_5, en introduisant les pressions partielles p_2, p_3, p_5; nous obtenons

$$L\frac{p_5}{4p_2p_3} = -A' - B'Lt + \frac{C}{t}, \tag{8}$$

où A′, B′ aussi bien que A, B et C sont des constantes.

Si le chlore et le protochlorure sont en proportions telles qu'ils puissent être considérés comme provenant de la décomposition du perchlorure, on a $p_2 = p_3$. L'équation générale (8), où p_2 et p_3 sont différents l'un de l'autre, s'applique au cas où il y a un excès de chlore ou de protochlorure.

Si le mélange gazeux, outre les composants capables de réagir chimiquement, contient un gaz neutre, les expressions de l'énergie et de l'entropie du mélange devraient rigoureusement contenir chacune un terme relatif à ce gaz neutre... Mais ces quantités disparaîtraient par l'élimination de dt ; l'équation (3) du n° précédent et toutes celles qui suivent ne subiraient donc aucune modification, pourvu seulement que les pressions et les densités fussent estimées, comme on le fait ordinairement, sans tenir compte de la pression et du poids du gaz neutre.

Voici la comparaison présentée par M. Gibbs entre les résultats de l'expérience et ceux de ses calculs; nous nous bornons au cas des proportions atomiques (1):

Température.	Pression.	Densité calculée.	Densité observée.	Auteurs des expériences.
—	—	—	—	—
degrés.	millim.			MM.
336	760	3,610	3,656	Cahours.
327	754	3,614	3,656	Id.
300	765	3,637	3,654	Id.
289	760?	3,656	3,69	Id.
288	763	3,659	3,67	Id.
274	755	3,701	3,84	Id.
250	751	3,862	3,991	Id.
230	746	4,159	4,302	Id.
222	753	4,344	4,85	Mitscherlich.
208	760?	4,752	4,73	Cahours.
200	758	5,018	4,851	Id.
190	758	5,368	4,987	Id.
178,5	227,2	5,053	5,150	Troost et Hautefeuille.
175,8	253,7	5,223	5,235	Id.
167,6	221,8	5,456	5,415	Id.
154,7	221	5,926	5,619	Id.
150,1	225	6,086	5,886	Id.
148,6	244	6,199	5,964	Id.
145	391	6,45	6,55	Würtz.
145	311	6,37	6,70	Id.
145	307	6,36	6,33	Id.

(1) Les expériences sont extraites des Mémoires suivants :
Mitscherlich, *Annales de Poggendorff*, année 1833, tome XXIX, p. 221 ;
M. Cahours, *Annales de chimie et de physique*, année 1847, tome XX, p. 369 ;
M. Würtz, *Comptes rendus*, année 1873, tome LXXVI, p. 601 ;
MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, année 1876, tome LXXXIII, p. 977.

Température.	Pression.	Densité calculée.	Densité observée.	Auteurs des expériences.
—	—	—	—	—
degrés.	millim.			MM.
144,7	247	6,287	6,14	Troost et Hautefeuille.
137	281	6,53	6,48	Würtz.
137	269	6,51	6,54	Id.
137	243	6,48	6,46	Id.
137	234	6,47	6,42	Id.
137	148	6,31	6,47	Id.
129	191	6,59	6,18	Id.
129	170	6,56	6,63	Id.
129	165	6,55	6,31	Id.

154. Application à l'acide iodhydrique. — J'appliquerai moi-même la théorie de M. Gibbs au cas où deux gaz, dont l'un est en excès, se combinent sans condensation, en mettant en évidence les *poids* des trois corps en présence, de manière à permettre la comparaison avec les théories précédentes pour l'action de masse.

Désignons :

Par l'indice n ce qui se rapporte à l'acide iodhydrique,
— 1 — l'hydrogène,
— 2 — la vapeur d'iode.

Les constantes a_1, a_2, a_n, de l'équation (3) sont inversement proportionnelles aux densités. Comme 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 2 volumes de vapeur d'iode pour former 4 volumes d'acide iodhydrique, on aura :

$$a_1\,dm_1 = a_2\,dm_2 = -\frac{1}{2}\,a_n dm_n$$

ou

$$\frac{dm_1}{\left(\frac{1}{a_1}\right)} = \frac{dm_2}{\left(\frac{1}{a}\right)} = -\frac{dm_n}{\left(\frac{2}{a_n}\right)}.$$

Substituons à dm_1, dm_2 dm_n, ces valeurs dans l'équation (3) du n° 152; il vient :

$$\left.\begin{array}{l}\left(\mathrm{H}_1 - a_1 - c_1 - \frac{\mathrm{E}_1}{t} + c_1\,\mathrm{L}t - a_1\mathrm{L}\,\frac{m_1}{v}\right)\frac{1}{a_1}\\ + \left(\mathrm{H}_2 - a_2 - c_2 - \frac{\mathrm{E}_2}{t} + c_2\,\mathrm{L}t - a_2\mathrm{L}\,\frac{m_2}{v}\right)\frac{1}{a_2}\\ - \left(\mathrm{H}_n - a_n - c_n - \frac{\mathrm{E}_n}{t} + c_n\,\mathrm{L}t - a_n\mathrm{L}\,\frac{m_n}{v}\right)\frac{2}{a_n}\end{array}\right\} = o,$$

ce qui conduit à une équation de la forme :

$$o = \mathrm{A} + \mathrm{B\,L}t + \frac{\mathrm{C}}{t} + \mathrm{L}\left(\frac{m_n}{v}\right)^2 - \mathrm{L}\left(\frac{m_1}{v}\right) - \mathrm{L}\left(\frac{m_2}{v}\right).$$

En réunissant les trois logarithmes ensemble, v disparaît, et l'on a

$$o = \mathrm{A} + \mathrm{BL}t + \frac{\mathrm{C}}{t} + \mathrm{L}\,\frac{m^2_n}{m_1 m_2}.$$

Considérons une expérience où l'on ait mis 1 équivalent, soit 128 grammes d'acide iodhydrique en présence de $(m+1)$ équivalents d'hydrogène, dont m équivalents se trouvent ainsi en excès. On porte le tout à 440 degrés. Appelons x le rapport de la quantité d'acide iodhydrique combiné à la quantité d'acide iodhydrique possible.

Le poids de l'acide iodhydrique restant combiné est

$m_n = 128\,x$ contenant { un poids x d'hydrogène combiné. / — $127\,x$ d'iode combiné.

Le poids de l'iode libre est......... $m_2 = 127\,(1-x)$,
Le poids de l'hydrogène libre est.... $m_1 = 1 + m - x$.

L'équation devient donc, en appelant A, B et C des constantes :

$$o = \mathrm{A} + \mathrm{BL}t + \frac{\mathrm{C}}{t} + \mathrm{L}\,\frac{x^2}{(1+m-x)(1-x)}.$$

Prenons comme point de départ le cas des proportions atomiques où $m = o$, et où l'expérience, pour une température constante de 440 degrés, a donné $x = 0{,}76$. L'équation se réduit à une équation du 2ᵉ degré :

$$\frac{x^2}{(1+m-x)(1-x)} = \left(\frac{0{,}76}{0{,}24}\right)^2.$$

De x, on peut, comme d'habitude, passer au rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total (voir n° 106, II). On obtient ainsi les résultats suivants :

Valeurs de m nombre d'équivalents d'hydrogène en excès.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Valeurs de x calculées.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total. calculé.	observé.
0	1	0,760	0,240	0,240 base du calcul.
0,2755	0,784	0,839	0,342	0,350
0,898	0,527	0,915	0,518	0,547
2,876	0,258	0,968	0,750	0,774

Ainsi, au point de vue de l'*action de masse*, les résultats du calcul s'accordent assez bien avec ceux de l'observation. Ils diffèrent d'ailleurs très peu de ceux auxquels conduit la théorie de M. Hortsmann.

On peut remarquer encore que les résultats obtenus en partant de la théorie de M. Gibbs sont *identiques* à ceux auxquels nous sommes arrivés au moyen de la théorie de la vitesse des actions limitées par les actions inverses, en suppo-

sant $\beta = 0,5$, c'est-à-dire dans le cas où la limite de la dissociation serait la même quelle que fût la pression (voir n° 106, IV).

Les formules de M. Gibbs et de M. Hortsmann ne diffèrent que par certains termes d'une importance médiocre qu'on néglige dans l'une et qu'on maintient dans l'autre ; mais il nous semble inutile d'entrer à ce sujet dans des détails qui nous détourneraient du but principal de nos études.

§ 5. — ÉTUDES DE M. MOUTIER.

155. M. Moutier (1), dans ses études de thermodynamique, est arrivé à cette conclusion que, dans un système gazeux, la dissociation est, au moins dans de certaines limites, indépendante de la pression. Voici les remarques générales qu'il a présentées à ce sujet (*Revue scientifique*, 2 octobre 1880, p. 331) :

« La dissociation d'un composé gazeux se présente, d'après l'expérience, dans des conditions bien différentes de la dissociation d'un corps solide. Peut-on concevoir *à priori* la raison de cette différence entre les deux phénomènes ?

» Considérons un système de corps A et B en équilibre ; il est indifférent de supposer, d'ailleurs, les corps A et B séparés l'un de l'autre, ou bien de les supposer à l'état de mélange.

» Désignons par a et b les masses de deux points matériels qui appartiennent à ces deux corps en équilibre. D'après ce que nous savons sur les forces moléculaires, nous pouvons regarder ces deux points comme sollicités par une force mutuelle f, proportionnelle au produit des masses a et b, et fonction de la distance r, qui sépare les deux points. Le système des deux corps A et B est en équilibre sous l'ensemble des forces f.

» Si l'on double les masses de tous les points matériels du système, si l'on fait varier toutes les masses dans le même rapport, toutes les forces f resteront proportionnelles entre elles et l'équilibre subsistera.

» Considérons un système de deux corps, A et B, en équilibre dans un vase clos. Pour doubler la masse de chaque point matériel (2), il suffit d'introduire une masse de gaz en équilibre identique à la première, c'est-à-dire de doubler la pression. L'équilibre subsistera, et la pression de chacun des gaz A et B rapportée au volume entier du système, sera doublée ; c'est ce qui arrive dans la dissociation des composés gazeux.

(1) Les publications de M. Moutier sur les questions théoriques qui se rattachent à la dissociation sont les suivantes :

Systèmes hétérogènes. — La dissociation au point de vue de la thermodynamique, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1871, tome LXXII, p. 759. — Chaleur de transformation, *Comptes rendus*, 1873, tome LXXVI, p. 365. — Réactions chimiques limitées, *Bulletin de la Société philomathique*, 1873, tome X, p. 73. — Chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux. *Comptes rendus*, 1874, tome LXXIX, p. 1242. — Eau oxygénée, *Bulletin de la Société philomathique*, 7ᵉ série, 1877, tome I, p. 19. — Combinaisons chimiques produites avec absorption de chaleur, même recueil, 1877, tome I, p. 96. — Sur quelques transformations chimiques, même recueil, 1878, tome III, p. 31. — Influence de la pression dans les phénomènes chimiques, même recueil, 1878, tome III, p. 87.

Systèmes homogènes. — Ozone, *Bulletin de la Société philomathique*, 1876, 7ᵉ série, tome I, p. 9. — Dissociation des composés gazeux, même recueil, 1879, tome IV, p. 32. — Sur une classe de réactions chimiques limitées, même recueil, 1880, tome V. — Influence d'un gaz étranger, même recueil, 1881, tome V.

Une conférence résumant l'ensemble de ces études a été faite au laboratoire de chimie de M. Würtz et publiée dans la *Revue scientifique* du 2 octobre 1880.

(2) C'est précisément cette hypothèse qui est contestable.

Le rapport des volumes de la combinaison non dissociée au volume des éléments dissociés sera dès lors indépendant de la pression à une même température, au moins entre certaines limites de pression. Cela est facile à concevoir : à mesure que l'on augmente les masses *a* et *b*, les dimensions de ces masses s'accroissent par rapport à la distance qui les sépare, et la fonction de la distance varie lorsque la pression dépasse certaines limites. »

Cette manière de voir me paraît très discutable. Lorsque, au moyen d'une pompe foulante, on introduit une nouvelle quantité de gaz, les nouveaux points matériels ne vont pas, comme le suppose M. Moutier, se joindre un à un aux anciens pour en doubler la masse : ils restent indépendants ; les distances intermoléculaires changent, et l'on conçoit ainsi qu'il puisse se produire un tout autre état d'équilibre que celui qui est admis ici. Cet équilibre est *possible*, mais il ne paraît pas nécessaire.

M. Moutier doit développer lui-même ses idées dans un article spécial inséré dans l'*Encyclopédie chimique*. Nous prions le lecteur de vouloir bien s'y reporter.

Il nous paraît important de remarquer que dans tous les cas, même en admettant le raisonnement que nous venons de reproduire, il ne serait pas applicable aux très faibles pressions où les molécules sont tellement écartées les unes des autres que l'action chimique ne peut plus s'exercer directement entre elles. Alors les forces dont on supposait l'existence ne se font plus sentir tant que les molécules restent éloignées les unes des autres de leur distance moyenne : il faut que l'extrême mobilité propre aux gaz, les rapproche assez à certains moments pour que peu à peu la combinaison ait lieu (voy. III[e] partie, n° 100).

C'est surtout ce second cas que nous avons envisagé dans la théorie fondée sur les vitesses des réactions (III[e] partie). La théorie de M. Moutier et en général les théories fondées sur la thermodynamique, envisagent au contraire le cas de pressions plus fortes, où chaque molécule agit sur une molécule voisine ; cette différence de points de vue nous paraît de nature à expliquer les différences des résultats relatifs à l'influence de la pression sur la dissociation.

Nous sommes ainsi ramenés à cette distinction sur laquelle nous avons déjà insisté, des deux phases du phénomène, suivant le rapport de l'intervalle moléculaire au rayon d'affinité chimique (III[e] partie, n° 100). La limite entre les pressions qui correspondent à ces deux cas distincts varie évidemment, et probablement d'une manière considérable, suivant l'affinité et par conséquent suivant la nature des corps que l'on considère.

CHAPITRE III

Résumé et comparaison des diverses théories fondées sur la théorie mécanique de la chaleur.

156. Les théories qui ont cherché à suivre numériquement les phénomènes de la dissociation en partant de la théorie mécanique de la chaleur présentent encore, même dans leurs principes, quelques points difficiles et obscurs sur lesquels il paraît inutile de nous arrêter dans cette étude d'ensemble. Au point de vue des recherches futures de l'expérience, il importe surtout de bien préciser les analogies et les différences entre les résultats de ces théories suivant qu'on s'attache aux vues particulières de M. Horstmann, de M. Gibbs ou de M. Moutier.

I. — La *température* change la limite de la réaction. D'après toutes les formules, ces variations sont liées à la quantité de chaleur dégagée pour la formation du corps composé. Si cette quantité de chaleur était nulle, la limite varierait peu ou point avec la température : point du tout d'après la formule de M. Horstmann, peu d'après celle de M. Gibbs. C'est précisément ce qui arrive dans l'éthérification (1), et ce caractère apparaît ainsi comme corrélatif de la faible chaleur mise en jeu dans la formation ou la décomposition des éthers.

Les théories de M. Horstmann et de M. Gibbs présentent toutes deux les variations de la dissociation avec la température comme continues; mais il y a dans leur application une difficulté sérieuse : en s'attachant strictement aux formules, on conclurait que les corps composés se décomposent progressivement à partir du zéro absolu, sans se détruire jamais complètement quand ils restent en présence de leurs éléments. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi et que la décomposition ne commence qu'à partir d'une certaine température. C'est que le calcul ne tient pas compte de cette nécessité d'un travail préliminaire, sur laquelle M. Berthelot a plusieurs fois insisté. « Quand une combinaison, dit-il, a été effectuée avec absorption de chaleur, il semble que la décomposition n'exige pas en principe l'intervention d'un travail spécial. Cependant celui-ci demeure nécessaire toutes les fois que la combinaison ne se détruit point d'elle-même à la température ordinaire : c'est alors un travail préliminaire souvent fort petit, mais qui a pour objet d'amener le composé à un état tel que sa décomposition puisse ensuite s'effectuer d'elle-même, sans nouvelle mise en œuvre des énergies étrangères. » (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome II, chap. III, p. 35; voir également *Annales de chimie et de physique*, année 1869, tome XVIII, p. 110-116.)

(1) Dans la théorie fondée sur la vitesse des réactions, et développée dans la IIIe partie, chapitre VII, ce caractère équivaut à dire que les deux réactions chimiques qui s'équilibrent varient toutes deux de la même manière avec la température.

Mais, même si l'on néglige cette difficulté, il en reste une autre : aux températures où, d'après l'expérience, la décomposition commence, la théorie indique que la limite a déjà une grandeur très notable. Or, au contraire, il semble vraisemblable, d'après l'ensemble des faits constatés jusqu'ici, que la limite doit augmenter progressivement à partir de la température de décomposition commençante, où elle paraît être presque nulle. Ce point mériterait certainement d'être l'objet de recherches nouvelles.

II. — *L'excès de l'un des éléments* fait varier la limite de la réaction. A cet égard, les théories de M. Horstmann et de M. Gibbs conduisent à des résultats numériques qui, sans être tout à fait identiques, sont très rapprochés entre eux et concordent suffisamment avec l'expérience. Ils concordent aussi avec ceux auquels conduit la théorie de la vitesse des réactions limitées par l'action inverse dans le cas particulier où la fraction de dissociation serait indépendante de la pression. Ce côté des phénomènes est donc certainement celui qui est le mieux élucidé.

On peut en juger, pour l'hydrogène et la vapeur d'iode, par le tableau suivant dont les nombres sont empruntés aux différentes parties de ce travail (nos 31, III; 106, IV; 124, III; 150; 154).

Composition des mélanges primitifs.	Expérience	Théorie de M. G. Lemoine. $\beta = 0,5$	$\beta = 0,553$	$\beta = 1$	Théorie de MM. Guldberg et Waage.	Théorie de M. Horstmann.	Théorie de M. Gibbs.
H + I	0,240	0,240	0,240	0,240	0,242	0,240	0,240
H + 0,784 I	0,350	0,341	0,344	0,354	0,345	0,338	0,342
H + 0,527 I	0,547	0,518	0,521	0,535	0,519	0,523	0,518
H + 0,258 I	0,774	0,750	0,753	0,765	0,751	0,755	0,750

III. — Pour *l'influence de la pression*, les théories se séparent. D'après M. Moutier, la grandeur de la limite ne dépendrait pas de la pression, au moins entre certaines limites, ce qui nous ramène à peu près à une opinion que Bunsen a émise à propos des mélanges détonants et que nous avons discutée dans la Ire partie (no 41). D'après MM. Horstmann et Gibbs, la limite serait indépendante de la pression lorsqu'une combinaison gazeuse se forme sans condensation. D'après M. Gibbs, la fraction de dissociation varierait avec la pression pour toutes les autres combinaisons (1).

(1) Il ne faut pas cependant s'exagérer la distinction que la théorie mécanique de la chaleur peut établir entre les combinaisons gazeuses sans condensation ou avec condensation. M. Dupré a fait remarquer que *le travail interne correspondant à un changement de densité dans les gaz est négligeable en présence du travail chimique*. En effet, « la combinaison de 2 litres d'hydrogène avec un litre d'oxygène donne 6cal,162 : pendant la réduction à 2 litres de vapeur, le travail externe produit $\frac{10,353}{433,5}$ calories, c'est-à-dire un nombre 258 fois moindre ». (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, année 1868, tome XIV, p. 127.)
En présence de ces nombres, on doit pouvoir presque négliger l'influence de la condensation dans la combinaison chimique, lorsqu'il s'agit de composés formés avec un grand dégagement de chaleur. Il n'en serait peut-être plus de même pour des composés formés avec un faible dégagement de chaleur : c'est probablement pour cela que l'influence de la pression es très grande pour la dissociation du composé formé par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique.

RÉFLEXIONS GÉNÉRALES

157. — En terminant, il n'est pas inutile de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les données diverses que le but principal de ce travail était de réunir.

I.—Dans la première partie, nous avons étudié d'abord, uniquement au point de vue de l'expérience, tous les phénomènes où un certain partage s'établit entre les éléments et où la combinaison demeure incomplète quel que soit le temps pendant lequel ils sont maintenus en présence. Ces *équilibres chimiques* ont été divisés en trois groupes principaux : dans les premiers, l'affinité chimique est contre-balancée par l'action physique de la chaleur (dissociation) ; dans les seconds, une action chimique se trouve opposée à une autre action chimique (éthérification, par exemple) ; dans les troisièmes enfin, une action chimique, produite grâce à l'énergie électrique, est contre-balancée par l'action physique de la chaleur.

Nous avons examiné dans le détail toutes les circonstances qui exercent leur influence pour la production de l'équilibre : variations de température et de pression ; excès de l'un des corps ; présence d'un corps poreux. En outre, il nous a paru intéressant d'étudier la marche progressive du phénomène : la vitesse des réactions peut, dans beaucoup de cas, donner des indications utiles dont l'expérience ne manquera pas d'étendre la portée.

II. — Ces phénomènes si variés ont été résumés dans des lois générales, tant pour les systèmes homogènes que pour les systèmes non homogènes. Des considérations très simples nous ont permis de nous rendre compte par le seul raisonnement de l'ensemble de ces lois.

III. — Dans la troisième et la quatrième partie, nous avons cherché à aller plus loin : nous avons exposé parallèlement les principales théories qui essaient aujourd'hui de suivre *numériquement* le résultat de ces expériences et qui peuvent guider les recherches nouvelles.

Ces études ont été abordées de deux manières différentes, en partant de la théorie mécanique de la chaleur ou de la théorie de la vitesse des actions limitées par l'action inverse.

1° En se basant sur la théorie mécanique de la chaleur, on a l'avantage de suivre dans tous ses détails l'influence de la température sur les phénomènes considérés : seulement, on ne peut s'occuper que de l'état d'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final ; on est forcé en outre de supposer aux gaz l'état idéal de gaz parfaits.

2° La théorie des réactions limitées par l'action inverse est celle à laquelle nous nous sommes plus spécialement attachés : elle évalue séparément la loi

des vitesses de chacune des deux actions qui s'équilibrent : on peut ainsi pénétrer en quelque sorte dans la marche progressive et le mécanisme des combinaisons chimiques.

Ces théories distinctes donnent des indications équivalentes et permettent de calculer presque à coup sûr les résultats de l'expérience dans tous les cas où l'on étudie l'influence de l'excès de l'un des corps réagissants sur les conditions de l'équilibre. Elles donnent, au contraire, des indications généralement divergentes dans l'étude des systèmes gazeux dont la pression varie.

La théorie des réactions limitées par l'action inverse, telle que je l'ai proposée dans ce travail, semble la plus propre à concilier tout l'ensemble des exigences multiples imposées par l'expérience. J'ai montré, du reste, que pour un même système de corps gazeux, on peut avoir deux lois différentes suivant qu'on opère à de fortes pressions ou à de faibles pressions, c'est-à-dire suivant que l'action chimique s'étend ou non jusqu'à la distance de l'intervalle moyen des molécules. Ce point de vue me semble de nature à expliquer les divergences entre certains des résultats obtenus.

Cet examen comparatif des différentes théories peut précisément être utilisé pour mettre en lumière les points sur lesquels l'expérience aurait aujourd'hui le plus d'intérêt à se porter. On peut décomposer un gaz à certaines températures par le seul fait de la diminution de pression, au moins quand ce gaz résulte d'une combinaison avec condensation. L'influence de la pression dans la dissociation des systèmes gazeux mériterait donc certainement d'être étudiée dans des limites beaucoup plus étendues que celles qui ont pu jusqu'ici être abordées par des mesures précises. Des études intéressantes pourraient se faire sous ce rapport en profitant de cette série continue de pressions excessivement différentes que l'on peut réaliser aujourd'hui et dans laquelle se placent comme termes extrêmes : d'un côté les gaz si extraordinairement condensés produits par les matières explosibles ; de l'autre, les gaz si raréfiés de M. Crookes, où la pression est dix millions de fois plus petite que nos pressions ordinaires.

Le but de ce travail serait atteint s'il pouvait provoquer de nouvelles expériences méthodiques et vulgariser en même temps l'application des procédés mathématiques pour la direction de diverses recherches de chimie. Les expériences et les théories sont des forces qu'il faut unir entre elles. La chimie se lie aujourd'hui de plus en plus étroitement aux autres sciences : elle tend à prendre un caractère de plus en plus élevé et philosophique.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE II

ÉQUILIBRES ÉLECTRIQUES

CHAPITRE III

ÉQUILIBRES ENTRE DEUX RÉACTIONS CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE

LOIS GÉNÉRALES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET LEUR INTERPRÉTATION

CHAPITRE PREMIER

DISSOCIATION

CHAPITRE II

LOIS GÉNÉRALES DES ÉQUILIBRES ÉLECTRIQUES

CHAPITRE III

LOIS GÉNÉRALES DES ÉQUILIBRES ENTRE DEUX RÉACTIONS CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDES SUR LA VITESSE DES RÉACTIONS : APPLICATIONS AUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Notions générales.

CHAPITRE PREMIER

DÉCOMPOSITIONS NON LIMITÉES

CHAPITRE II

COMBINAISONS NON LIMITÉES

CHAPITRE III

DISSOCIATION

CHAPITRE IV

TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES

CHAPITRE V

THÉORIE DE LA DISSOCIATION D'APRÈS MM. GULDBERG ET WAAGE

CHAPITRE VI

COMPARAISON DES DIVERSES THÉORIES DE LA DISSOCIATION FONDÉES SUR L'ÉTUDE DE LA VITESSE DES RÉACTIONS

CHAPITRE VII

ÉQUILIBRES ENTRE DEUX RÉACTIONS CHIMIQUES

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES D'APRÈS LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

CHAPITRE PREMIER

DISSOCIATION DES SYSTÈMES NON HOMOGÈNES

CHAPITRE II

DISSOCIATION DES SYSTÈMES HOMOGÈNES

CHAPITRE III

RÉSUMÉ ET COMPARAISON DES DIVERSES THÉORIES FONDÉES SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

RÉFLEXIONS GÉNÉRALES

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

SUR

QUELQUES RELATIONS DE LA PHYSIQUE ET DE LA CHIMIE

PAR M. J. MOUTIER

CHANGEMENTS D'ÉTAT NON RÉVERSIBLES

Lorsqu'un corps passe d'un état initial à un état final, en passant par une série d'états intermédiaires, il est possible dans beaucoup de cas de ramener le corps de l'état final à l'état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires : l'opération est alors réversible. Dans d'autres cas il n'est pas possible, au contraire, de ramener le corps de l'état final à l'état initial en repassant par les états intermédiaires : alors la première opération n'est pas réversible.

Un exemple fera ressortir la différence qui existe entre ces deux opérations bien distinctes. Supposons un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston; lorsque l'équilibre est établi, le piston supporte une pression extérieure égale à la pression intérieure du gaz. Si l'on diminue l'effort exercé sur le piston d'une quantité infiniment petite, le gaz éprouve un accroissement de volume infiniment petit ; cette transformation élémentaire est réversible. Si l'on augmente de la même quantité infiniment petite l'effort exercé sur le piston, on ramène le piston à sa position d'équilibre initiale.

Si l'on fait varier en général la pression de quantités successives infiniment petites, de telle sorte que la pression du gaz soit toujours infiniment peu différente de l'effort exercé extérieurement sur le piston, on aura un exemple d'opérations réversibles. Si l'on part d'un état initial déterminé pour revenir, après une série quelconque de transformations réversibles, au même état initial, on aura un cycle fermé et réversible.

Au contraire, considérons le même gaz contenu dans le cylindre fermé par le piston et primitivement en équilibre. Si l'on déplace brusquement le piston d'une quantité finie, le gaz se précipite dans le vide qui s'offre à lui ; un nouvel état d'équilibre s'établit. En pressant lentement le piston avec une force convenable, on pourra ramener le piston à la première position d'équilibre, mais la seconde opération diffère essentiellement de la première : la première opération n'est pas réversible. Un cycle fermé n'est pas réversible, lorsque l'une des opérations qui constituent le cycle n'est pas réversible.

En général, lorsqu'un corps parcourt un cycle fermé et réversible, le corps possède à chaque instant une vitesse insensible ; au contraire, dans le cas des

cycles fermés et irréversibles, le corps peut prendre à un instant donné une vitesse sensible.

La théorie des cycles fermés et réversibles est établie depuis longtemps; M. Clausius a fait connaître, en 1862, pour ce genre de cycles, une propriété caractéristique, qui est une généralisation du théorème de Carnot (1). Désignons par dQ la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer une transformation élémentaire à une température absolue T; appelons, pour abréger, *élément de transformation* le quotient obtenu en divisant la quantité de chaleur précédente par la température absolue à laquelle s'accomplit la transformation élémentaire. Le théorème général de M. Clausius consiste en ceci :

Pour un cycle fermé et réversible, la somme des éléments de transformation est nulle :

$$\int \frac{dQ}{\;} = 0.$$

Dans le cas du cycle fermé réversible, les vitesses des différents points du corps à chaque instant ont des valeurs insensibles, la somme des éléments de transformation est nulle. Dans le cas d'un cycle fermé et irréversible, au contraire, les vitesses des différents points du corps n'ont pas à chaque instant des valeurs insensibles; ces vitesses peuvent avoir des valeurs finies, que nous ne connaissons pas en général, et alors, au lieu d'une égalité, on a une inégalité. M. Clausius a établi la proposition suivante :

Pour tout cycle fermé et irréversible, la somme des éléments de transformation est négative :

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Au moyen de ces théorèmes, on peut donc reconnaître si un cycle fermé est réversible ou irréversible. Il suffit d'effectuer la somme des éléments de transformation pour le cycle fermé; cette somme ne peut être que nulle ou négative. Dans le premier cas le cycle fermé est réversible; dans le second cas le cycle fermé n'est pas réversible.

Il est un genre particulier de cycles fermés auquel les théorèmes de M. Clausius s'appliquent avec une grande facilité. En général, les diverses transformations élémentaires s'effectuent à des températures variables : dans les cycles particuliers, dont il s'agit, toutes les transformations élémentaires s'effectuent à une température invariable. Ces cycles *isothermiques* jouissent, d'après les théorèmes de M. Clausius, des propriétés suivantes :

Pour tout cycle fermé isothermique et réversible, la somme des quantités de chaleur absorbées dans les diverses transformations élémentaires est nulle :

$$\int dQ = 0;$$

(1) R. Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, trad. Folie, t. I, p. 256.

Pour tout cycle fermé isothermique et irréversible, la somme des quantités de chaleur absorbées dans les diverses transformations élémentaires est négative:

$$\int dQ < 0.$$

Ces propriétés peuvent se mettre sous une autre forme d'une application souvent plus commode.

La quantité de chaleur dQ, absorbée par un corps qui éprouve une transformation élémentaire, se compose de deux parties : la chaleur consommée par le travail externe et l'accroissement de la chaleur interne. Si l'on désigne par $d\mathfrak{T}$ le travail extérieur accompli par le corps dans la transformation élémentaire, par A l'équivalent calorifique du travail ou l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, la chaleur consommée par le travail externe est $A\,d\mathfrak{T}$. Si l'on désigne par dU l'accroissement de la chaleur interne,

$$dQ = A\,d\mathfrak{T} + dU.$$

L'accroissement de la chaleur interne ne dépend que de l'état initial et de l'état final du corps; par conséquent, lorsqu'un corps parcourt un cycle fermé, la variation de la chaleur interne est nulle:

$$\int dU = 0.$$

On déduit immédiatement de là les propositions suivantes :

Pour tout cycle fermé isothermique et réversible, la somme des travaux extérieurs est nulle:

$$\int d\mathfrak{T} = 0;$$

Pour tout cycle fermé isothermique et irréversible, la somme des travaux extérieurs est négative :

$$\int d\mathfrak{T} < 0.$$

On représente habituellement l'état d'un corps par la position d'un point figuratif A (fig. 1) ayant pour abscisse le volume v du corps, pour ordonnée la pression p supportée par le corps. Lorsque le corps parcourt un cycle fermé, le point figuratif décrit une courbe fermée dont l'aire est égale à la somme des travaux extérieurs.

Lorsque le point figuratif décrit la courbe fermée dans le sens ABC, la somme des travaux extérieurs est positive, le corps effectue un travail extérieur; c'est

le cas des machines à vapeur ou à air chaud, dans lesquelles une portion de la chaleur dépensée a pour effet de produire un travail extérieur.

Lorsque le point figuratif décrit au contraire la courbe fermée dans le sens ACB, la somme des travaux extérieurs est négative ; au lieu de produire du travail extérieur, on a dépensé du travail extérieur pour accomplir la série des opérations qui constituent le cycle fermé.

Dans le cas de nos cycles fermés isothermiques, la courbe précédente ne peut pas être parcourue par le point figuratif dans le sens ABC, puisque la somme des travaux extérieurs ne saurait être positive. Le sens ACB est le seul sens qui convienne au mouvement du point figuratif : lorsque le point figuratif parcourt la courbe dans le sens ACB, la somme des travaux extérieurs est négative et, d'après ce qui précède, *le cycle fermé isothermique est irréversible :*

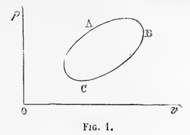


Fig. 1.

Lorsqu'un cycle fermé isothermique est réversible, la somme des travaux extérieurs doit être nulle, et par conséquent la courbe décrite par le point figuratif doit se composer au moins de deux boucles renfermant des aires égales, de telle sorte que le point figuratif puisse décrire ces deux boucles en sens contraire :

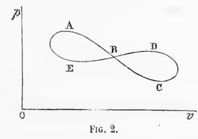


Fig. 2.

La figure 2 représente une de ces courbes ayant la forme générale du chiffre 8. Lorsque le point figuratif décrit la courbe dans le sens ABCDE, on voit que l'aire ABE csrrespond à un travail extérieur effectué ou positif, tandis que l'aire BCD correspond à un travail négatif. Lorsque le cycle fermé isothermique est réversible, la somme des travaux extérieurs est nulle : les deux aires ABE, BCD sont égales.

Lorsque le cycle fermé isothermique n'est pas réversible, la somme des travaux extérieurs est négative : l'aire de la courbe ABE est alors inférieure à l'aire de la courbe BCD.

La considération des cycles isothermiques s'applique dans le cas des changements d'état physique ou chimique. Il faut distinguer deux cas, suivant que le corps peut se présenter à une même température sous deux états différents ou sous trois états différents. Le premier cas se présente pour un liquide et sa vapeur par exemple ; le second cas se présente lorsque l'on considère, par exemple, à une même température, un corps à l'état solide, à l'état liquide et à l'état de vapeur.

PREMIÈRE PARTIE

LE CORPS PEUT EXISTER SOUS DEUX ÉTATS DIFFÉRENTS A LA MÊME TEMPÉRATURE

Nous considérerons d'abord les changements d'état physique, la vaporisation et la fusion, et nous ferons ensuite l'application des propriétés trouvées aux phénomènes chimiques analogues.

§ I. — VAPORISATION.

La tension de la vapeur saturée émise par un liquide à une température déterminée dépend uniquement de la température. La loi suivant laquelle la tension d'une vapeur saturée varie avec la température se représente ordinairement par une courbe, ayant pour abscisses les températures et pour ordonnées les pressions de la vapeur saturée (fig. 3).

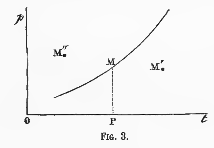


FIG. 3.

La transformation d'un liquide en vapeur saturée, à une température déterminée, est un phénomène réversible. En maintenant la température constante, il suffit de fournir de la chaleur au liquide pour le vaporiser, il suffit d'enlever de la chaleur à la vapeur saturée pour condenser la vapeur à l'état liquide. Lorsque le point figuratif occupe par conséquent dans le plan de la figure une position M située sur la courbe des tensions de la vapeur, la transformation est réversible.

Les transformations sont-elles encore réversibles, lorsque le point figuratif occupe dans le plan de la courbe d'autres positions, M′ ou M″, situées de part et d'autre de la courbe des tensions de la vapeur?

Prenons pour abscisses les volumes occupés par le liquide ou sa vapeur, pour ordonnées les pressions correspondantes. Considérons un liquide à une certaine température, soumis à une pression p égale à la tension de sa vapeur saturée. Soit L la position du point figuratif (fig. 4) ; l'ordonnée LQ de ce point est la pression p.

Supposons le cycle suivant d'opérations accomplies à une température constante :

1° On diminue la pression supportée par le liquide. Le point figuratif décrit une courbe LL′ qui diffère très peu d'une droite parallèle à l'axe des pressions; la pression prend une nouvelle valeur $L'Q' = p'$, inférieure à la pression initiale.

2° Le liquide se vaporise sous cette pression p'. Le point figuratif décrit une droite L′V′ parallèle à l'axe des volumes.

3° On comprime la vapeur de façon que la pression redevienne égale à la valeur primitive p. Le point figuratif décrit une courbe V′V.

4° La vapeur se condense à l'état liquide sous la pression p. Le point figuratif décrit la droite VL parallèle à l'axe des volumes.

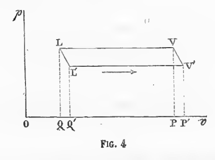


Fig. 4

Le cycle est fermé, isothermique; la somme des travaux extérieurs est négative; le cycle est donc irréversible. Les opérations 1, 3 et 4 sont réversibles : la seconde opération n'est donc pas réversible. Le point figuratif ne peut décrire le chemin V′L′ ; la vapeur ne peut se condenser à l'état liquide sous une pression p' inférieure à la pression p de la vapeur saturée pour la température considérée.

On a donc la proposition suivante :

A une température déterminée, un liquide peut se réduire en vapeur sous une pression moindre que la tension de sa vapeur saturée ; l'opération inverse est impossible : la vapeur ne peut se condenser à l'état liquide.

Voyons maintenant ce qui arrive pour les pressions supérieures à la tension de la vapeur saturée.

Soit L la position du point figuratif (fig. 5) lorsque le corps entièrement à l'état liquide supporte une pression $LQ = p$ égale à la tension de sa vapeur saturée.

Supposons le cycle suivant d'opérations accomplies, comme les précédentes, à la même température :

1° Le liquide se transforme en vapeur saturée. Le point figuratif décrit une droite LV parallèle à l'axe des volumes.

2° On comprime la vapeur saturée : la pression prend une nouvelle valeur p' supérieure à p. Le point figuratif décrit une courbe VV'.

3° La vapeur se condense sous la pression p'. Le point figuratif décrit une droite V'L' parallèle à l'axe des volumes.

4° On diminue la pression exercée sur le liquide, de façon que la pression reprenne la valeur primitive p. Le point figuratif décrit une courbe L'L, qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé, isothermique ; la somme des travaux extérieurs est négative : le cycle est donc irréversible. Les opérations 1, 2 et 4 sont réversibles : la troisième opération n'est donc pas réversible. Le point figuratif ne peut décrire le chemin L'V' : le liquide ne peut se vaporiser sous une pression p' supérieure à la pression p de la vapeur saturée pour la température considérée.

On a donc la proposition suivante :

A une température déterminée, une vapeur peut se condenser sous une pression supérieure à la tension de la vapeur saturée émise par le liquide; l'opération inverse est impossible : le liquide ne peut pas se vaporiser.

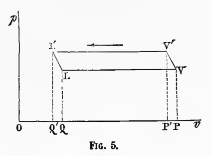


Fig. 5.

Avant d'aller plus loin, il faut lever une objection. Peut-on comprimer une vapeur sans entraîner la condensation de la vapeur ?

Tant qu'une vapeur est au-dessous du point de saturation, il est hors de doute que l'on peut comprimer la vapeur sans entraîner sa liquéfaction; le trajet V'V de la figure 4 est évidemment possible. Mais il n'est pas évident que l'on puisse comprimer également une vapeur au-dessus du point de saturation sans entraîner sa liquéfaction; il y a lieu de rechercher si le trajet VV' de la figure 5 est possible.

Les expériences de M. Andrews lèvent tous les doutes. Le gaz acide carbonique, soumis à des pressions croissantes et maintenu à une température constante, peut être liquéfié lorsque la température est inférieure à 31°; au contraire, lorsque la température excède 31°, la pression seule ne permet pas de liquéfier le gaz. Cette température remarquable, 31 degrés pour l'acide carbonique, a reçu le nom de *température critique* ou de point critique. L'acide carbonique peut exister à l'état liquide au-dessus de la température critique : Regnault a mesuré les tensions de vapeur de l'acide carbonique liquide jusqu'à 42 degrés. D'après les expériences de Regnault, la tension de la vapeur saturée d'acide carbonique liquide à 35 degrés est égale à 82 atmosphères. D'après les expériences

de M. Andrews, le gaz acide carbonique, maintenu à la température constante de 35°,5, n'est pas liquéfié sous une pression de 107 atmosphères.

Si l'on prend le gaz acide carbonique à une température supérieure au point critique sous une pression initiale très faible, un accroissement graduel de la pression à température constante amènera le gaz acide carbonique à l'état de vapeur saturée, et ensuite la pression croissante déterminera une compression de cette vapeur saturée sans amener de liquéfaction de la vapeur. Il faut donc conclure des expériences de M. Andrews que le trajet VV' de la figure 5 est possible.

On peut résumer ce qui précède de la manière suivante : Si l'on représente l'état d'un corps par la position d'un point figuratif, ayant pour coordonnées la température et la pression (fig. 3), la courbe des tensions de vapeur divise le plan en deux régions qui jouissent de propriétés bien distinctes :

1° *A droite de la courbe des tensions de vapeur, le seul changement d'état possible est la vaporisation du liquide.*

2° *A gauche de la courbe des tensions de vapeur, le seul changement d'état possible est la condensation de la vapeur.*

3° *La courbe des tensions de vapeur est le lieu des points du plan pour lesquels la transformation est réversible.*

La formation d'une vapeur saturée absorbe de la chaleur ; lorsque le point figuratif est à droite de la courbe des tensions de vapeur, dans la position M', le seul changement d'état possible est celui qui correspond à une *absorption de chaleur*.

La condensation d'une vapeur saturée dégage de la chaleur ; lorsque le point figuratif est à gauche de la courbe des tensions de vapeur, dans la position M'', le seul changement d'état possible est celui qui correspond à un *dégagement de chaleur* (1).

Il importe de bien préciser le sens de ces propositions. Lorsque le point figuratif occupe une position déterminée dans le plan (fig. 3), les théorèmes précédents ne disent pas ce qui se passe dans cette position du point figuratif, c'est-à-dire à une température et à une pression déterminées ; ils indiquent seulement ce qui pourra se passer ; ils donnent la nature du changement d'état possible à la température et à la pression considérées. Ces théorèmes indiquent des conditions nécessaires pour qu'un changement d'état puisse s'accomplir, ils n'indiquent rien sur les conditions suffisantes pour que le changement d'état puisse s'accomplir.

Les conditions suffisantes sont bien plus difficiles à préciser ; elles varient avec les diverses circonstances qui accompagnent le phénomène. Prenons pour exemple la liquéfaction des gaz d'après les expériences de M. Andrews ; les phénomènes sont complètement différents de part et d'autre du point critique. Au-dessous du point critique une vapeur saturée, à température constante, se condense par la compression ; au-dessus du point critique, une vapeur saturée, à température constante, ne peut plus se condenser par la compression. L'explication de cette différence de propriétés ne peut être cherchée dans la théorie

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 6e sér., t. XIII, p. 5, 11, 49 ; 7e sér., t. I, p. 39.

des changements d'état irréversibles ; elle dépend d'un qualité particulière des vapeurs.

M. Clausius a introduit dans la thermodynamique la notion de la *chaleur spécifique d'une vapeur saturée* et il a montré l'importance du signe de cette chaleur spécifique. Lorsque la chaleur spécifique d'une vapeur saturée est négative, la vapeur se condense par la détente et se surchauffe par compression ; c'est le cas de la vapeur d'eau. Lorsque la chaleur spécifique de la vapeur saturée est positive, la vapeur se condense par compression et se surchauffe par détente ; c'est le cas de la vapeur d'éther. Les expériences de M. Hirn ont confirmé pleinement la théorie.

Les vapeurs de benzine et de chloroforme se comportent comme la vapeur d'eau aux basses températures et comme la vapeur d'éther aux températures élevées. Il existe pour chacun de ces liquides, benzine ou chloroforme, une température pour laquelle la chaleur spécifique de la vapeur saturée s'annule en changeant de signe. Cette température est désignée sous le nom de *température d'inversion.*

La température critique, dont l'existence a été signalée par M. Andrews, et confirmée depuis par les expériences de M. Cailletet, peut donc être considérée comme une température d'inversion pour laquelle la chaleur spécifique de la vapeur saturée s'annule en passant du positif au négatif lorsque la température s'élève (1).

§ II. — FUSION.

La fusion offre un second exemple d'un changement d'état physique soumis à l'influence de la pression.

M. J. Thomson a montré, comme conséquence du théorème de Carnot, que la température de fusion d'un corps est liée à la pression supportée par le corps. Un accroissement de pression a pour effet d'abaisser ou d'élever le point de fusion d'un corps solide, suivant que le corps solide, en fondant, diminue ou augmente de volume. Les expériences de MM. W. Thomson et Joule sur l'eau, de M. Bunsen sur le blanc de baleine et la paraffine, ont fourni des vérifications expérimentales de la justesse des prévisions théoriques de M. J. Thomson.

Lorsque le volume du corps à l'état liquide est supérieur au volume du corps à l'état solide, on peut répéter entièrement les raisonnements qui précèdent en remplaçant, dans le paragraphe précédent, les mots liquide et vapeur par les mots solide et liquide, les mots vaporisation et liquéfaction par les mots fusion et solidification.

Lorsque le volume du corps à l'état liquide est au contraire inférieur au volume du corps à l'état solide, comme cela a lieu pour l'eau, il y a lieu de chercher si les résultats précédents sont encore applicables.

Dans le cas où la fusion est accompagnée d'une diminution de volume, la pression sous laquelle la fusion est un phénomène réversible diminue à mesure

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e sér., t. II, p. 75.

que la température s'élève. Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions correspondantes, la courbe de fusion d'un corps solide est représentée dans la figure 6.

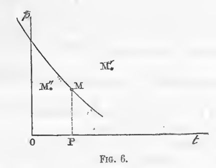


Fig. 6.

La fusion est un phénomène réversible lorsque le point figuratif est sur la courbe, en M. Les transformations sont-elles encore réversibles, lorsque le point figuratif occupe dans le plan des positions M' ou M'' situées en dehors de la courbe de fusion ?

Prenons pour abscisses les volumes occupés par le corps solide ou liquide, pour ordonnées les pressions correspondantes ; considérons un corps solide à une certaine température, soumis à une pression égale à la pression sous laquelle la fusion est un phénomène réversible. Soit S la position du point figuratif (fig. 7) ; l'ordonnée SD de ce point est la pression p.

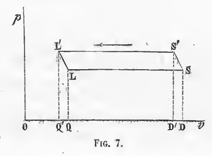


Fig. 7.

Supposons le cycle suivant d'opérations accomplies à une température constante :

1° On comprime le solide. La pression prend une nouvelle valeur p', supérieure à p ; le point figuratif décrit une courbe SS' qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

2° Le corps solide fond sous la pression p'. Le volume du liquide est inférieur au volume du corps solide ; le point figuratif décrit une droite S'L' parallèle à l'axe des volumes.

3° On diminue la pression exercée sur le liquide et on amène la pression à la valeur initiale p. Le point figuratif décrit une courbe L'L qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

4° Le liquide se solidifie sous la pression p. Le point figuratif décrit une droite LS parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle est fermé, isothermique ; la somme des travaux extérieurs est négative ; le cycle est donc irréversible. Les opérations 1, 3 et 4 sont réversibles, la seconde opération n'est donc pas réversible. Le point figuratif ne peut décrire le chemin L'S' ; le liquide ne peut se solidifier sous une pression p' supérieure à la pression p, sous laquelle la fusion est un phénomène réversible à la température considérée.

Voyons maintenant ce qui arrive pour les pressions inférieures à la pression p.

Soit S la position du point figuratif (fig. 8), lorsque le corps entièrement à l'état solide est soumis à la pression SD $= p$.

Supposons le cycle suivant d'opérations effectuées à la même température :

1° Le corps solide fond et passe entièrement à l'état liquide. Le volume du liquide est inférieur au volume du corps solide ; le point figuratif décrit une droite SL parallèle à l'axe des volumes.

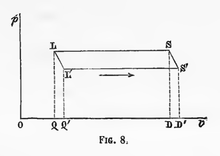


Fig. 8.

2° On diminue la pression supportée par le liquide. La pression prend une nouvelle valeur p' inférieure à p ; le point figuratif décrit une courbe LL' qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

3° Le liquide se solidifie sous la pression p'. Le point figuratif décrit une droite L'S' parallèle à l'axe des volumes.

4° On comprime le corps solide et on le ramène à la pression initiale p. Le point figuratif décrit une courbe S'S qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé, isothermique ; la somme des travaux extérieurs est négative ; le cycle est donc irréversible. Les opérations 1, 2 et 4 sont réversibles ; la troisième opération n'est donc pas réversible. Le point figuratif ne peut décrire le chemin S'L' ; le corps solide ne peut donc fondre sous une pression p' inférieure à la pression p, sous laquelle la fusion est un phénomène réversible à la température considérée.

On arrive donc aux mêmes conclusions que dans le cas précédent. Quelle que soit la densité du corps à l'état liquide par rapport à la densité du corps à l'état solide, on peut donc formuler cette proposition générale dans le cas de la fusion.

Si l'on représente l'état d'un corps par la position d'un point figuratif ayant

pour coordonnées la température et la pression, la courbe de fusion divise le plan en deux régions qui jouissent de propriétés bien distinctes :

1° *A droite de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la fusion du corps solide.*

2° *A gauche de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la solidification du liquide.*

3° *La courbe de fusion est le lieu des points du plan pour lesquels la transformation est réversible.*

La fusion d'un corps solide absorbe de la chaleur. Lorsque le point figuratif est à droite de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est celui qui correspond à une *absorption de chaleur.*

Lorsque le point figuratif est à gauche de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est celui qui correspond à un *dégagement de chaleur.*

L'application des principes de la thermodynamique permet de définir le point de fusion ou la température de fusion d'un corps solide, d'une manière plus complète qu'autrefois :

Le point de fusion d'un corps solide sous une pression déterminée, est la température à laquelle la fusion est un phénomène réversible ;

Le point de fusion d'un corps solide sous une pression déterminée, est la température maximum à laquelle le liquide peut se solidifier.

Cette propriété permet d'interpréter facilement l'élégante méthode employée par M. Gernez pour déterminer avec une extrême précision la température de fusion d'un corps solide (1).

M. Gernez a déterminé ainsi le point de fusion du soufre. Le soufre est fondu sous la pression de l'atmosphère et refroidi à l'état de surfusion à une température inférieure au point de fusion ; en projetant dans le soufre surfondu un fragment de soufre solide, on détermine la solidification du soufre. On répète la même expérience sur le soufre surfondu porté à des températures successivement plus élevées, le soufre se solidifie tant que la température est inférieure à une certaine valeur limite que M. Gernez appelle le point de solidification du soufre ; au-dessus de cette température, la présence d'un fragment de soufre solide ne détermine plus la solidification. Le point de solidification, ainsi défini par M. Gernez, est donc le point de fusion du corps solide sous la pression considérée.

§ 3. — APPLICATIONS A LA CHIMIE.

Le phénomène de la dissociation, lorsqu'il existe une tension de dissociation qui soit une fonction de la température seule, fournit un autre exemple de changement d'état, auquel les propositions précédentes sont directement applicables. Il en est de même de certaines transformations ou de certaines décompositions chimiques, que nous allons examiner successivement.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXXII, p. 1151.

1° *Dissociation des corps solides.* — M. H. Sainte-Claire Deville, en faisant connaître le phénomène de la dissociation, a indiqué du premier abord l'analogie de ce phénomène avec la vaporisation ; il a tracé avec une admirable netteté et une sûreté incomparable la marche à suivre dans l'étude de la dissociation au point de vue de la thermodynamique.

Les expériences classiques de M. Debray sur la dissociation du carbonate de chaux ont permis de tracer une courbe des tensions de dissociation du carbonate de chaux analogue aux courbes des tensions de vapeur. Les recherches de M. Isambert sur la dissociation des chlorures ammoniacaux ont donné de nombreux exemples de courbes analogues, dont l'allure générale est celle des courbes de tensions des vapeurs.

Le théorème de Carnot est directement applicable à la dissociation, si l'on remplace la tension de la vapeur saturée par la tension de dissociation ; les conséquences relatives aux changements d'état irréversibles s'appliquent également à la dissociation, lorsqu'il existe une tension de dissociation qui soit fonction uniquement de la température. Sans insister sur l'extension des propriétés précédentes au cas de la dissociation, il peut être utile d'examiner au point de vue particulier de la théorie des changements d'état irréversibles un cas très digne d'intérêt.

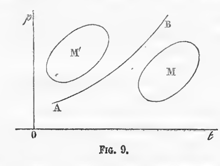


Fig. 9.

M. Debray a fait voir que la décomposition de certains carbonates, tels que les carbonates de plomb et de magnésie, n'est pas limitée par la pression (1). La décomposition des carbonates sous l'influence de la chaleur offrirait donc deux types de réactions : la décomposition de certains carbonates serait limitée par la pression, la décomposition des autres carbonates serait au contraire illimitée. La question est délicate : l'expérience seule paraît au premier abord devoir trancher la difficulté, et cependant il est facile de voir que la solution de cette question n'est pas aussi simple qu'on pourrait le supposer (2).

Prenons comme exemple le carbonate de chaux, si bien étudié par M. Debray ; la courbe des tensions de dissociation s'élève lorsque la température augmente : cette courbe, AB (fig. 9), a la forme des courbes de tensions de vapeur.

Supposons que nos procédés d'expérimentation soient limités par des valeurs particulières de la température et de la pression, telles que le point figuratif soit obligé de rester à l'intérieur d'une courbe M, fermée et entièrement tracée dans

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXXVI, p. 513.
(2) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e sér., t. III, p. 31

la région qui s'étend à droite de la courbe des tensions de dissociation du carbonate de chaux. Quelle sera alors l'histoire du carbonate de chaux dans la région M, qui nous occupe ?

« Le carbonate de chaux est décomposable par la chaleur. Cette décomposition a lieu avec absorption de chaleur ; elle n'est pas limitée par la pression. L'acide carbonique ne se combine pas directement avec la chaux. »

Supposons au contraire que nos moyens d'observation soient limités par d'autres valeurs de la pression et de la température, telles que le point figuratif reste enfermé à l'intérieur d'une courbe M′ située à gauche de la courbe des tensions de dissociation du carbonate de chaux. On lira alors dans les traités de chimie :

« Le carbonate de chaux est indécomposable par la chaleur. L'acide carbonique se combine directement avec la chaux. Cette combinaison a lieu avec dégagement de chaleur ; elle n'est pas limitée par la pression. »

Fort heureusement, les pressions et les températures accessibles à l'expérience peuvent varier entre les limites assez étendues pour rectifier l'histoire du carbonate de chaux ; la belle expérience de M. Debray nous a donné une étude complète du corps au point de vue de la chaleur. Mais pour les autres carbonates, dont la décomposition paraît illimitée au point de vue expérimental, ne peut-on pas interpréter le résultat des expériences en admettant que nos moyens d'investigation soient limités dans la production des températures et des pressions, de telle sorte que nous ne connaissions aujourd'hui qu'une courbe analogue à la courbe M ? La décomposition des carbonates de plomb et de magnésie peut être interprétée de deux façons différentes dans l'état actuel de nos connaissances ; il en est de même dans les réactions chimiques que l'on regarde aujourd'hui comme étant illimitées.

Lorsqu'il est question d'une décomposition limitée, comme celle du carbonate de chaux, on dit souvent que la décomposition de ce corps est limitée par l'action inverse, la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux. Ce langage très séduisant ne donne pas la raison du phénomène. Si la décomposition du carbonate de chaux est un phénomène limité par la pression de l'acide carbonique, s'il existe une courbe des tensions de dissociation du carbonate de chaux, cette courbe divise le plan en deux régions, à chacune desquelles correspondent des actions inverses l'une de l'autre, lorsqu'un changement d'état s'effectue dans l'une ou l'autre de ces régions.

Mais, on l'a vu précédemment, de pareils changements d'état ne sont nullement nécessaires. Si le point figuratif va, par exemple, de la région M′ à la région M, si l'on part du carbonate de chaux, on ne pourra observer aucune décomposition du carbonate de chaux par la chaleur tant que le point figuratif sera à gauche de la courbe des tensions de dissociation ; lorsque le point figuratif rencontre la courbe ou passe à droite de cette courbe, la décomposition du carbonate de chaux par la chaleur deviendra un phénomène possible, mais non nécessaire. De même, si le point figuratif va de la région M à la région M′, si l'on part de l'acide carbonique et de la chaux, on ne pourra pas combiner la chaux avec l'acide carbonique tant que le point figuratif sera à droite de la courbe ; lorsque le point figuratif atteint la courbe ou se déplace à gauche

de cette courbe, la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux devient un phénomène possible sans être nullement nécessaire.

Dans l'étude de la dissociation, on a fait intervenir le principe de la vitesse des réactions. Dans les questions d'équilibre chimique, où la thermodynamique intervient comme dans les changements d'état physique, vaporisation ou fusion, la notion du temps n'intervient pas; on considère seulement l'équilibre final, sans que cet équilibre puisse être modifié par la vitesse plus ou moins grande avec laquelle le système arrive à l'état d'équilibre final. La rapidité de l'évaporation d'un liquide ou d'un solide, la vitesse des réactions chimiques fournissent dans certains cas des données très utiles relativement au temps nécessaire pour atteindre les états d'équilibre, sans donner aucune indication relativement à ces états d'équilibre eux-mêmes.

2° *Transformation du paracyanogène.* — Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont ajouté un nouveau chapitre à la dissociation.

La transformation du paracyanogène en cyanogène, opérée en vase clos sous l'influence de la chaleur, est limitée par une tension du cyanogène que MM. Troost et Hautefeuille ont désignée sous le nom de tension de transformation. Cette tension de transformation est une fonction de la température seule; elle croît avec la température. La courbe des tensions de transformation du paracyanogène est analogue aux courbes des tensions de vapeur ou des tensions de dissociation.

On pourrait répéter à propos de cette courbe ce que l'on a dit déjà des opérations réversibles et irréversibles; il suffit d'effectuer un simple changement de mots. Une seule remarque suffira pour justifier l'utilité des considérations précédentes.

Henri Rose avait fait voir depuis longtemps que le paracyanogène chauffé dans un gaz inerte se transforme en cyanogène; le rôle du gaz inerte est d'enlever le cyanogène au fur et à mesure qu'il se produit, ce qui empêche la réaction de se limiter. Ici la transformation du paracyanogène en cyanogène a lieu avec absorption de chaleur, avec accroissement de volume; d'après la théorie précédente, cette transformation ne peut s'effectuer que dans la portion du plan située à droite de la courbe de transformation du paracyanogène en cyanogène. A une température déterminée cette transformation ne peut s'effectuer que sous une pression inférieure ou au plus égale à la tension de transformation relative à cette température.

3° *Décomposition de la vapeur d'eau par le fer.* — M. H. Sainte-Claire Deville a considérablement élargi le cadre de la dissociation en faisant rentrer dans le même ordre de phénomènes la décomposition de la vapeur d'eau par les métaux et la réaction inverse, la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène.

M. H. Sainte-Claire Deville a publié à ce sujet, en 1870, une expérience capitale (1). La vapeur d'eau produite dans un générateur maintenu à basse

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXX, p. 1105 et 1201; t. LXXI, p. 30.

température passe sur du fer chauffé à une température élevée; l'hydrogène se dégage dans un espace limité. La décomposition s'arrête lorsque l'hydrogène a acquis une tension déterminée. Si l'on diminue cette tension, une nouvelle décomposition de la vapeur d'eau par le fer se produit; si, au contraire, on augmente la tension de l'hydrogène, le phénomène inverse se manifeste, l'oxyde de fer est réduit par l'hydrogène, et cette réduction s'arrête lorsque la tension de l'hydrogène a repris sa valeur primitive.

Il s'agit ici, non plus de la décomposition d'un corps par la chaleur en ses éléments ou de la recomposition du corps au moyen de ses éléments, mais bien d'une réaction chimique entre des corps différents. La décomposition de la vapeur d'eau par le fer et la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène se trouvent ramenées, comme le fait remarquer l'auteur de cette belle découverte, à un simple problème d'hygrométrie. Les propositions énoncées précédemment au sujet des changements d'état irréversibles trouvent ici une nouvelle application. Sans insister sur l'énoncé particulier de ces propositions dans ce cas particulier, il y a cependant deux points qui méritent de fixer l'attention au point de vue de la théorie de la chaleur.

Pour expliquer l'existence de ces phénomènes inverses, la décomposition de la vapeur d'eau par le fer et la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène à une même température, on faisait intervenir autrefois la notion des masses agissantes. M. H. Sainte-Claire Deville a démontré péremptoirement l'inanité de cette explication acceptée pendant longtemps sans conteste; à la même température, il suffit de faire varier infiniment peu dans un sens ou dans l'autre la pression de l'hydrogène relative à l'état d'équilibre pour amener des réactions chimiques inverses l'une de l'autre.

La notion du rapport des masses agissantes est donc insuffisante pour l'explication des phénomènes; mais, comme cette notion des masses agissantes a repris dans ces derniers temps une certaine importance, il n'est peut-être pas inutile de l'examiner au point de vue des phénomènes thermiques qui peuvent résulter de l'inégale proportion des masses agissantes.

Prenons un exemple très simple, l'action de l'acide nitrique monohydraté sur le cuivre. Si l'on plonge un petit copeau de cuivre dans l'acide nitrique monohydraté, le cuivre se recouvre d'une couche verte de nitrate de cuivre, et l'action de l'acide s'arrête presque aussitôt. Si l'on ajoute successivement, à des intervalles de temps convenables, d'autres copeaux de cuivre, on peut remplir presque entièrement de cuivre le verre à pied qui renferme l'acide, sans observer d'action vive, et on peut dire que le cuivre se conserve sans altération notable dans l'acide nitrique monohydraté à la température ordinaire.

Au contraire, si l'on projette instantanément la même quantité de cuivre dans la même quantité d'acide, des vapeurs rutilantes se dégagent avec une grande abondance, et l'acide nitrique détruit rapidement le métal.

La différence des deux résultats s'explique aisément. Si l'on chauffe le petit copeau de cuivre, qui se conserve à peu près inaltéré dans une grande masse d'acide nitrique à la température ordinaire, on observe aussitôt le dégagement de vapeurs rutilantes. Si, dans la première expérience, on a pu ajouter successivement des copeaux de cuivre à l'acide nitrique sans provoquer de vapeurs

rutilantes, c'est que la chaleur dégagée lors de l'addition de chaque nouvelle quantité de cuivre a pu se dissiper sans déterminer une élévation notable de température du mélange de métal et d'acide. Si, au contraire, dans la seconde expérience, on a pu observer un dégagement presque instantané de vapeurs rutilantes, c'est que l'action exercée par l'acide sur la surface très étendue du cuivre a pu déterminer très rapidement une élévation de température du mélange de métal et d'acide suffisante pour déterminer la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique.

Dans ces expériences, le rapport des masses des corps agissants, le métal et l'acide, peut entraîner des réactions différentes en donnant lieu à des phénomènes thermiques différents, de sorte que le sens des réactions est déterminé par le sens du phénomène thermique.

En est-il de même pour les états d'équilibre, où la pression intervient? Dans les idées généralement reçues aujourd'hui, on attribue la réduction d'un oxyde métallique par l'hydrogène à ce que l'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène de l'oxyde, dégage plus de chaleur que le métal en se combinant avec l'oxygène, de sorte que la réduction d'un oxyde métallique par l'hydrogène est déterminée par cette condition que la réduction de l'oxyde par l'hydrogène dégage de la chaleur.

L'expérience de M. H. Sainte-Claire Deville démontre nettement l'inexactitude de cette manière de voir. A la même température, à la même pression, deux réactions inverses l'une de l'autre, la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène et la décomposition de la vapeur d'eau par le fer, peuvent se produire. Si la première réaction a lieu avec dégagement de chaleur, la seconde réaction a lieu nécessairement avec absorption de chaleur. Une réaction chimique dans ces conditions de réversibilité n'a donc pas lieu parce qu'elle dégage de la chaleur : l'expérience de M. H. Sainte-Claire Deville en fournit la preuve.

Si l'on accepte d'ailleurs l'analogie que présentent les réactions chimiques limitées avec les phénomènes de changements d'état physique réversibles, et si l'on part de cette idée à priori que toute réaction chimique doit nécessairement dégager de la chaleur, il faut admettre aussi que tout changement d'état physique a lieu avec dégagement de chaleur : la vaporisation des liquides et la fusion des solides, qui absorbent de la chaleur, deviennent alors des phénomènes inexplicables. Ces considérations s'appliquent d'ailleurs également au cas de phénomènes non réversibles; l'eau peut se vaporiser à une température donnée sous une pression inférieure à la tension de la vapeur d'eau saturée, et cette vaporisation absorbe de la chaleur.

On attribue aujourd'hui une très grande importance à la mesure des quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions chimiques; l'ensemble des faits observés semble montrer que les réactions chimiques sont déterminées en général par la production de chaleur. La statistique est favorable à cette conception des phénomènes chimiques; mais la statistique seule est impuissante pour établir une loi aussi importante. On sait, par exemple, que les corps se dilatent en général sous l'influence de la chaleur, et cependant plusieurs corps, l'eau en particulier, peuvent éprouver une contraction sous l'influence de la chaleur.

Si l'on étudiait les différents corps, solides, liquides ou gazeux, au point de vue des phénomènes thermiques que présente la compression de ces corps, et si l'on dressait une liste de tous les corps à ce point de vue particulier, on trouverait certainement que la compression d'un corps dégage en général de la chaleur. La statistique serait favorable à cette conception que la compression dégage de la chaleur, et le fait semblerait d'autant plus facile à expliquer que l'on serait tenté de retrouver dans la chaleur dégagée par la compression l'équivalent du travail externe nécessaire pour produire cette compression.

La thermodynamique a permis de rectifier les idées sur ce point important; les recherches de M. W. Thomson, de M. Joule, ont montré que le phénomène est loin d'être aussi général qu'on pouvait le supposer tout d'abord. On sait aujourd'hui que la compression dégage de la chaleur lorsque les corps se dilatent sous l'action de la chaleur, tandis que la compression d'un corps détermine un refroidissement lorsque le corps se contracte sous l'influence de la chaleur.

De même l'étirement d'un fil produit un abaissement ou une élévation de température, suivant que le fil se dilate ou se contracte sous l'influence de la chaleur. Certainement tous les fils métalliques se refroidissent lorsqu'on les étire; mais cependant le caoutchouc vulcanisé se réchauffe lorsqu'on l'étire. Ce serait donc une erreur de généraliser, d'après la statistique, les phénomènes thermiques observés dans les fils métalliques; le caoutchouc vulcanisé fait exception. La thermodynamique a permis de formuler d'une manière exacte la loi générale du phénomène; si les fils métalliques et le caoutchouc vulcanisé se comportent au point de vue thermique d'une manière différente sous l'influence d'une traction, cela tient à ce que les fils métalliques se dilatent lorsqu'on les échauffe, tandis qu'au contraire le caoutchouc vulcanisé se contracte sous l'action de la chaleur.

DEUXIÈME PARTIE

LE CORPS PEUT EXISTER SOUS TROIS ÉTATS DIFFÉRENTS A LA MÊME TEMPÉRATURE

Un même corps peut exister, à la même température, à l'état solide, à l'état liquide et à l'état de vapeur. Nous examinerons d'abord les changements d'état physique, et nous ferons ensuite l'application des propriétés trouvées aux phénomènes chimiques.

§ I. — INÉGALITÉ DE TENSION DES VAPEURS ÉMISES A LA MÊME TEMPÉRATURE PAR UN CORPS A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT LIQUIDE.

Un corps peut se présenter à la même température sous l'état solide et sous l'état liquide. Chacun de ces états est caractérisé par des valeurs propres des constantes physiques, telles que la densité, le coefficient de dilatation, la chaleur spécifique : en est-il de même pour la tension de vapeur?

On doit à Regnault une série de recherches *entreprises afin de décider si l'état solide ou liquide des corps exerce une influence sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent dans le vide à la même température* (1). L'étude de l'eau, de l'hydrocarbure de brome, de la benzine, a conduit l'éminent physicien à cette conclusion : « On est donc conduit à admettre que *les forces moléculaires qui déterminent la solidification d'une substance n'exercent pas d'influence sensible sur la tension de sa vapeur dans le vide;* ou plus exactement, *si une influence de ce genre existe, les variations qu'elle produit sont tellement petites qu'elles n'ont pu être constatées d'une manière certaine dans mes expériences.* »

L'acide acétique monohydraté a présenté toutefois une exception. Lorsque cet acide a été débarrassé de l'eau de distillation par une simple cristallisation, les tensions de vapeur de l'acide liquide sont plus faibles que celles de l'acide solide, à température égale. Au contraire, lorsque l'acide acétique a été distillé sur l'acide phosphorique anhydre, la courbe des tensions de vapeur de l'acide solide est constamment au-dessous de celle de l'acide liquide. Regnault explique cette anomalie par la présence de très petites quantités de matières étrangères; dans le premier cas, en effet, l'acide peut retenir une petite quantité d'eau combinée; dans le second cas, l'acide renferme un peu d'acétone.

(1) *Mémoires de l'Académie des sciences*, t. XXVI, p. 751.

Les expériences faites sur le chlorure de cyanogène et le chlorure de carbone n'ont pas indiqué de différences entre les tensions de vapeur de ces deux corps à l'état solide et à l'état liquide. Regnault termine ainsi ses recherches : « En résumé, mes expériences prouvent que *le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide ne produit aucun changement appréciable dans la courbe des forces élastiques de sa vapeur; cette courbe conserve une parfaite régularité avant et après la transformation.* »

L'application des principes de la thermodynamique conduit à admettre que les vapeurs émises à une même température par un même corps sous les états solide et liquide possèdent des tensions différentes. Nous considérerons en particulier les vapeurs émises à une même température par la glace et par l'eau liquide; on peut établir de plusieurs manières l'inégalité de tension des vapeurs émises à une même température par l'eau sous les deux états (1).

I. — Prenons pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions (fig. 10). Soit AB la courbe de fusion de la glace. Supposons pour un instant

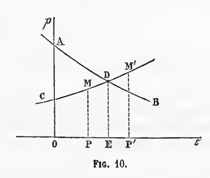


Fig. 10.

que la glace et l'eau liquide émettent des vapeurs de même tension à la même température; la courbe des tensions de vapeur de l'eau solide ou liquide est représentée en CD. Cette seconde courbe coupe la première courbe en un point D qui a pour abscisse $OE = \theta$.

Prenons sur la courbe des tensions de vapeur un point M situé à gauche de la courbe de fusion de la glace; l'abscisse de ce point $OP = t$ est inférieure à θ.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température invariable t, sous la pression $MP = p$, qui est la tension commune aux vapeurs émises par la glace et l'eau liquide à la température considérée t :

1° L'eau prise d'abord à l'état liquide se solidifie.

2° La glace se vaporise et se transforme en vapeur saturée.

3° La vapeur se condense à l'état liquide.

Le cycle est fermé, isothermique. La pression étant constante, la somme des travaux extérieurs est nulle : le cycle est donc réversible. La seconde et la troisième opération sont réversibles, parce que le point figuratif est sur la courbe des tensions de vapeur; mais la première operation n'est pas réversible. On l'a

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 6e sér., t. X, p. 41; t. XII, p. 38; t. XIII, p. 7e sér., t. I, p. 7; t. II, p. 247. — *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. I, p. 343.

vu précédemment, au-dessous du point de fusion l'eau liquide peut se solidifier, mais la transformation inverse est impossible, la glace ne peut pas fondre.

En supposant que la glace et l'eau liquide émettent au-dessous du point de fusion des vapeurs ayant même tension à la même température, on arrive donc à un résultat inadmissible.

II. — Admettons toujours l'identité des deux courbes de tensions de vapeur, et imaginons le cycle précédent d'opérations effectué non plus au-dessous du point de fusion, mais à la température même de fusion θ sous la pression $DE = \pi$:

1° L'eau prise d'abord à l'état liquide se solidifie.

2° La glace se vaporise et se transforme en vapeur saturée.

3° La vapeur se condense à l'état liquide.

Le cycle est fermé, isothermique, réversible. Par conséquent, d'après le théorème de M. Clausius,

$$\int dQ = 0.$$

Évaluons la somme des quantités de chaleur absorbées dans ces trois transformations :

1° Dans la première opération, l'eau dégage une quantité de chaleur égale à la chaleur de fusion de la glace. Si l'on appelle Q la chaleur de fusion de la glace, la quantité de chaleur absorbée dans la première transformation est $-Q$.

2° Dans la seconde opération, la glace absorbe en se vaporisant une quantité de chaleur L.

3° Dans la troisième opération, la vapeur, en se condensant à l'état liquide, dégage une quantité de chaleur égale à la chaleur de vaporisation de l'eau liquide. Si l'on appelle L′ cette chaleur de vaporisation, la quantité de chaleur absorbée dans la troisième opération est $-L'$.

On a donc la relation :

$$-Q + L - L' = 0$$
$$Q = L - L'.$$

Les chaleurs de vaporisation L et L′ s'expriment facilement, d'après le théorème de Carnot.

Soient :

A l'équivalent calorifique du travail,

T la température absolue qui correspond au point de fusion,

v le volume spécifique de la vapeur, supposé le même pour les vapeurs émises par la glace et par l'eau liquide,

u le volume spécifique de la glace,

u' le volume spécifique de l'eau liquide,

$\pi + d\pi$ la pression commune aux deux vapeurs à une température $T + dT$ infiniment peu supérieure au point de fusion

Le théorème de Carnot donne pour expression des deux chaleurs de vaporisation :

$$L = AT(v - u)\,\frac{d\pi}{dT},$$
$$L' = AT(v - u')\,\frac{d\pi}{dT}.$$

En remplaçant ces deux valeurs dans la relation précédente, on a donc, dans l'hypothèse de l'identité des deux vapeurs :

$$Q = AT(u' - u)\,\frac{d\pi}{dT}.$$

Le premier membre de cette inégalité est positif : c'est la chaleur de fusion de la glace.

Le second membre de cette égalité est négatif ; le volume spécifique de l'eau liquide est inférieur au volume spécifique de la glace.

En supposant identiques les deux courbes de tensions des vapeurs émises par l'eau liquide et par la glace, on arrive donc à un résultat inadmissible.

La valeur trouvée pour la chaleur de fusion de la glace Q donne lieu à une autre remarque.

Cette valeur n'est autre chose que la chaleur de fusion de la glace, déduite du théorème de Carnot, en supposant que la fusion de la glace soit un phénomène réversible à la température $T + dT$ sous la pression $\pi + d\pi$. Par conséquent, si l'on admet que les deux tensions de vapeur émises par l'eau sous les deux états soient égales, on arrive à cette conclusion : la courbe commune des deux tensions de vapeur doit avoir même tangente au point D (fig. 10) que la courbe de fusion de la glace. — Ce résultat est évidemment inadmissible.

III. — La considération des chaleurs spécifiques des vapeurs saturées conduit à un résultat analogue.

Si l'on désigne par dq la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de poids d'une vapeur saturée de la température t à la température $t + dt$, le rapport $\frac{dq}{dt} = \gamma$ a été désigné par M. Clausius sous le nom de chaleur spécifique de la vapeur saturée.

M. Clausius a fait voir que la chaleur spécifique d'une vapeur saturée a une expression fort simple.

Soient γ la chaleur spécifique de la vapeur saturée émise par la glace à la température de fusion T,

C la chaleur spécifique de la glace à cette température, en supposant la glace maintenue sous une pression égale à la tension de la vapeur,

$L + dL$ la chaleur de vaporisation de la glace à une température $T + dT$ infiniment peu supérieure à la température de fusion,

On a la relation :

$$\gamma = C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}.$$

Soient de même γ' la chaleur spécifique de la vapeur saturée émise par l'eau liquide à la même température T,

C' la chaleur spécifique de l'eau liquide à cette température, en supposant l'eau maintenue sous une pression constamment égale à la tension de sa vapeur,

$L' + dL'$ la chaleur de vaporisation de l'eau liquide à la température $T + dT$,

On a la relation :

$$\gamma' = C' + \frac{dL'}{dT} - \frac{L'}{T}.$$

Si les vapeurs émises à une même température par la glace et par l'eau liquide sont identiques, on doit avoir la relation :

$$\gamma = \gamma'.$$

D'ailleurs, les volumes spécifiques de la glace et de l'eau liquide sont insignifiants par rapport au volume de la vapeur. D'après le théorème de Carnot, les deux chaleurs de vaporisation L et L' ont une différence insensible.

On doit donc avoir, dans l'hypothèse de l'identité des deux vapeurs,

$$C = C'.$$

Les deux chaleurs spécifiques C et C' diffèrent extrêmement peu des chaleurs spécifiques de la glace et de l'eau liquide sous la pression constante π ; c'est une propriété bien connue en thermodynamique.

La chaleur spécifique de l'eau liquide est prise pour unité, C' est extrêmement voisin de l'unité. La chaleur spécifique de la glace est très voisine du nombre $\frac{1}{2}$.

L'hypothèse de l'identité des vapeurs émises par la glace et par l'eau liquide à une même température conduit donc encore à un résultat inadmissible.

Les considérations précédentes montrent donc que la glace et l'eau liquide émettent, à une même température, des vapeurs dont les tensions sont différentes.

§ II. — TRIPLE POINT.

M. J. Thomson a été conduit, par la discussion des expériences de Regnault, à reconnaître l'existence de deux courbes distinctes de tension de vapeurs pour

l'eau liquide et pour la glace. Il a déduit de cette discussion une propriété importante : les deux courbes de tensions de vapeur se coupent en un point situé sur la ligne de fusion de la glace. M. J. Thomson a donné à ce point de rencontre remarquable de trois courbes distinctes le nom de *triple point* (1).

D'après la faible différence qui existe entre les deux tensions de la vapeur d'eau, il paraît fort difficile de déduire avec certitude l'existence du triple point des observations de tensions de vapeur. Mais on peut démontrer l'existence du triple point, signalé par M. J. Thomson, en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique (2).

Prenons pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions (fig. 11). Soit L la position du point figuratif lorsque l'eau est prise à l'état liquide sous la pression LQ$=p$, qui est la tension de la vapeur émise par l'eau liquide à une température t inférieure à la température de fusion θ.

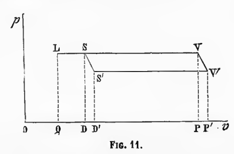


Fig. 11.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température constante t :

1° L'eau se solidifie. Le point figuratif décrit une droite LS parallèle à l'axe des volumes.

2° La glace est amenée de la pression p à une pression p' inférieure à p et égale à la tension de la vapeur émise par la glace. Le point figuratif décrit une courbe SS' qui diffère peu d'une droite parallèle à l'axe des pressions.

3° La glace se vaporise. Le point figuratif décrit une parallèle S'V' à l'axe des volumes.

4° La vapeur est comprimée et ramenée à la pression initiale p. Le point figuratif décrit la courbe V'V.

5° La vapeur se condense à l'état liquide. Le point figuratif décrit la droite VL parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle est fermé, isothermique, irréversible, puisque la première transformation, la solidification de l'eau liquide est un phénomène irréversible au-dessous du point de fusion. La somme des travaux externes est donc négative; cela exige que la tension de la vapeur émise par la glace soit inférieure à la tension de la vapeur émise par l'eau liquide.

(1) *Philosophical Magazine*, t. XLVII, p. 447. — *Journal de physique*, t. IV, p. 176.
(2) *Bulletin de la Société philomathique*, 6e sér., t. XIII, p. 60; 7e sér., t. III, p. 233

Ainsi, au-dessous du point de fusion, la courbe des tensions de vapeur de la glace est au-dessous de la courbe des tensions de vapeur de l'eau liquide.

Voyons maintenant ce qui a lieu à une température supérieure au point de fusion.

Soit S la position du point figuratif (fig. 12) lorsque la glace est prise à l'état solide sous une pression $SP = p$, égale à la tension de la vapeur émise par la glace à une température t supérieure au point de fusion θ.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température constante t :

1° La glace fond; le point figuratif décrit la droite SL parallèle à l'axe des volumes.

2° L'eau liquide est amenée à une pression p' inférieure à la pression p, et égale à la tension de la vapeur émise par l'eau liquide; le point figuratif décrit l'arc LL'.

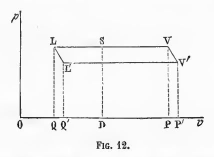


Fig. 12.

3° L'eau se vaporise; le point figuratif décrit la droite L'V' parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est comprimée et ramenée à la pression initiale p; le point figuratif décrit l'arc V'V.

5° La vapeur se condense à l'état solide; le point figuratif décrit la droite VS parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle est fermé, isothermique, irréversible, puisque la première transformation, la fusion de la glace, est un phénomène irréversible au-dessus du point de fusion. La somme des travaux externes est donc négative; cela exige que la tension de la vapeur émise par l'eau liquide soit inférieure à la tension de la vapeur émise par la glace.

Ainsi, au-dessus du point de fusion, la courbe des tensions de vapeur de la glace est au-dessus de la courbe des tensions de la vapeur d'eau liquide.

Si l'on rapproche ce résultat du précédent, on voit que les deux courbes de tensions de vapeur de l'eau liquide et de la glace se coupent sur la courbe de fusion de la glace. L'existence du triple point est donc justifiée par les considérations empruntées à la thermodynamique.

§ III. — DIFFÉRENCE DES TENSIONS DE VAPEUR ÉMISES A LA MÊME TEMPÉRATURE PAR UN CORPS A L'ÉTAT LIQUIDE ET A L'ÉTAT SOLIDE.

On vient de voir que les vapeurs émises par l'eau liquide et par la glace à une même température ont en général des tensions inégales; des considérations analogues s'appliquent aux autres corps qui peuvent émettre des vapeurs à une même température sous deux états différents. Il s'agit maintenant d'indiquer une règle générale qui permette de décider le sens et la grandeur de la différence qui existe entre les deux tensions de vapeur (1).

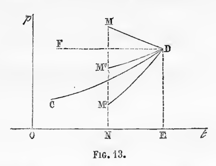


Fig. 13.

Soit D le triple point dans la figure 13, où l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions : soient $OE = \theta$ la température du triple point $DE = \pi$ la pression correspondante. Supposons que les deux courbes de tensions de vapeur soient très voisines et diffèrent peu de la courbe CD.

Considérons une température $ON = t$ inférieure à θ et menons par le point N une parallèle à l'axe des pressions. Cette parallèle coupe la courbe de fusion en un point M, qui peut avoir trois positions très distinctes dans le plan de la figure; nous les examinerons successivement.

Premier cas. — L'ordonnée $MN = P$ du point M est supérieure à la pression π.

Dans ce cas la courbe de fusion va de M en D. La pression sous laquelle la fusion est réversible diminue quand la température s'élève; le corps solide en fondant diminue de volume. C'est le cas de l'eau.

Prenons pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions (fig. 14). Soit S la position du point figuratif lorsque le corps est pris à l'état solide à la température t et à la pression P, sous laquelle la fusion est un phénomène réversible.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température constante t:

1° Le corps solide fond. Le point figuratif décrit une droite SL parallèle à l'axe des volumes.

2° Le liquide est amené à une pression p' égale à la tension de sa vapeur. Le point figuratif décrit une courbe LL' qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e sér., t. V, p. 31.

3° Le liquide se vaporise sous la pression p'. Le point figuratif décrit une droite $L'l$ parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est amenée à une pression p inférieure à p' et égale à la tension de la vapeur émise par le corps à l'état solide. Le point figuratif décrit la courbe ls.

5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la ligne sS' parallèle à l'axe des volumes.

6° Le corps solide est comprimé et ramené à la pression initiale P. Le point figuratif décrit une ligne S'S qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé, isothermique, réversible : la somme des travaux extérieurs est nulle. La pression p' de la vapeur fournie par le liquide est supérieure à la pression p de la vapeur fournie par le corps solide.

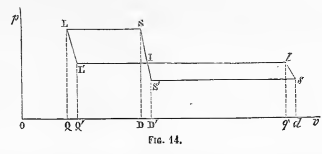


Fig. 14.

Les deux aires SLL'I et IlsS' sont égales. Si l'on désigne comme précédemment par u et u' les volumes spécifiques du corps à l'état solide et à l'état liquide, l'aire SLL'I diffère peu d'un rectangle ayant pour base la différence des volumes $u - u'$ et pour hauteur la différence des pressions $P - p'$. Le volume de la vapeur saturée émise par le corps sous l'un ou l'autre état est très grand par rapport au volume du corps solide ou liquide ; désignons par v le volume spécifique de la vapeur saturée, sans qu'il soit nécessaire de spécifier à quel état correspond ce volume spécifique. L'aire IlsS' diffère peu d'un rectangle ayant pour base v et pour hauteur la différence des tensions de vapeur $p' - p$.

En égalant les deux aires, on a donc la relation

$$(P - p')(u - u') = v(p' - p).$$

Si l'on considère en particulier l'eau à zéro, la pression P est la pression atmosphérique, il est facile de calculer la différence de tensions des vapeurs émises à zéro par l'eau liquide et par la glace.

Le calcul donne pour cette différence le nombre $0^{mm},0003$. Il est donc impossible de déterminer par des mesures directes de tensions de vapeur une pareille différence. Il est donc facile de concevoir que Regnault n'ait pu, malgré la rigueur de ses méthodes, apprécier une pareille différence (1).

Deuxième cas. — L'ordonnée M'N = P du point M' (fig. 13) est inférieure aux tensions des vapeurs émises par le corps.

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 6e sér., t. XII, p. 38.

Dans ce cas la courbe de fusion va de M′ en D. La pression sous laquelle la fusion est réversible augmente lorsque la température s'élève ; le corps solide en fondant augmente de volume. C'est le cas de l'acide acétique.

Soit S la position du point figuratif (fig. 15), lorsque le corps est pris à l'état solide à la température t et à la pression P, sous laquelle la fusion est un phénomène réversible.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température constante t :

1° Le corps fond. Le point figuratif décrit la droite SL parallèle à l'axe des volumes.

2° Le liquide est comprimé et amené à une pression p' égale à la tension de sa vapeur. Le point figuratif décrit une courbe LL′ qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

3° Le liquide se vaporise. Le point figuratif décrit la droite L′l parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est amenée à la pression p qui est la tension de la vapeur émise par le corps solide. Le point figuratif décrit la courbe ls.

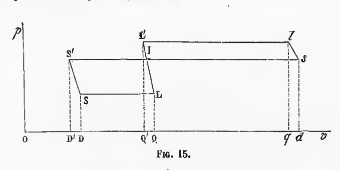


Fig. 15.

5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la droite sS′ parallèle à l'axe des volumes.

6° Le solide est ramené à la pression initiale P. Le point figuratif décrit la courbe S′S qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé, isothermique, réversible : la somme des travaux extérieurs est nulle. La pression p' de la vapeur fournie par le liquide est supérieure à la pression p de la vapeur fournie par le corps solide.

Les deux aires SLIS′ et IslL′ sont égales. En conservant les notations précédentes, on a donc la relation

$$(p - P)(u' - u) = v(p' - p).$$

Troisième cas. — L'ordonnée M″N=P du point M″ (fig. 13) est inférieure à la pression π et supérieure aux tensions des vapeurs émises par le corps.

Dans ce cas la courbe de fusion va de M″ en D. La pression sous laquelle la fusion est réversible augmente lorsque la température s'élève ; le corps solide en fondant augmente encore de volume.

Soit S la position du point figuratif (fig. 16), lorsque le corps est pris à l'état

solide à la température t et à la pression P, sous laquelle la fusion est un phénomène réversible.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température constante t :

1° Le corps solide fond. Le point figuratif décrit la droite SL parallèle à l'axe des volumes.

2° Le liquide est amené à une pression p' égale à la tension de sa vapeur. Le point figuratif décrit une courbe LL' qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

3° Le liquide se vaporise. Le point figuratif décrit une droite L'l parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est comprimée et amenée à la pression p de la vapeur émise par le corps solide. Le point figuratif décrit la courbe ls.

5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la droite sS' parallèle à l'axe des volumes.

6° Le corps solide est ramené à la pression initiale P. Le point figuratif décrit une courbe S'S qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

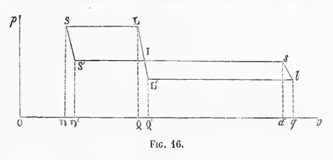


Fig. 16.

Le cycle est fermé, isothermique, réversible : la somme des travaux extérieurs est nulle. La pression p' de la vapeur fournie par le liquide est inférieure à la pression p de la vapeur fournie par le corps solide.

Les deux aires SLIS' et IslL' sont égales. En conservant les notations précédentes, on a la relation

$$(P - p)(u' - u) = v(p - p').$$

Aujourd'hui l'opinion générale consiste à admettre que les deux courbes de tension des vapeurs émises par un corps à l'état solide et à l'état liquide sont identiques ; on cite toujours les expériences de Regnault et on leur donne une interprétation forcée. Les principes de la thermodynamique paraissent en opposition formelle avec l'opinion généralement accréditée. Il serait certainement très intéressant de mettre la main sur un corps qui puisse se présenter à la même température sous deux états différents et qui puisse offrir deux courbes de tensions de vapeur distinctes ; le phosphore semble offrir un exemple de cette propriété.

§ IV. — APPLICATIONS A LA CHIMIE.

1° *Transformation du phosphore.* — Depuis que Schrötter a fait connaître la modification remarquable du phosphore blanc, désignée sous le nom de phosphore rouge, les circonstances relatives à la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge ont été étudiées par plusieurs chimistes, en particulier par MM. Hittorf, Lemoine, Troost et Hautefeuille.

MM. Troost et Hautefeuille ont établi que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est limitée par une tension de la vapeur de phosphore, qui dépend uniquement de la température, et que ces savants ont désignée sous le nom de *tension de transformation.*

Ici le phénomène est loin d'être aussi simple que dans le cas du paracyanogène et du cyanogène. Un corps solide donne, dans ce dernier cas, un produit gazeux, et la transformation s'arrête lorsque le gaz a acquis une certaine tension qui dépend uniquement de la température. Pour le phosphore, le phénomène est plus complexe.

Lorsqu'on chauffe le phosphore blanc, ce corps se réduit d'abord en vapeur. C'est un simple phénomène de vaporisation. MM. Troost et Hautefeuille ont pu déterminer la courbe des tensions de vapeur du phosphore blanc entre des températures assez étendues; à la température de 360 degrés par exemple, la tension de vapeur du phosphore blanc est égale à $3^{atm},2$.

Cette vapeur, sous l'action prolongée de la chaleur, à la température de 360 degrés, dépose du phosphore rouge, et la transformation s'arrête à cette température lorsque la tension de la vapeur de phosphore prend la valeur minimum $0^{atm},6$, que MM. Troost et Hautefeuille ont appelée la tension de transformation du phosphore à cette température de 360 degrés.

En faisant varier la température, on aura donc deux courbes: l'une est la courbe des tensions de vapeur du phosphore blanc, l'autre est la courbe des tensions de transformation du phosphore. Si l'on construit ces deux courbes, comme on le fait habituellement en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les tensions, la seconde courbe est située à droite de la première.

M. Hittorf a considéré, le premier, la seconde courbe ou la courbe des tensions de transformation du phosphore comme la courbe des tensions maxima de la vapeur de phosphore rouge. Cette opinion n'a pas été acceptée par MM. Troost et Hautefeuille, qui regardent la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge comme un phénomène chimique obéissant aux mêmes lois que la dissociation et la vaporisation, venant se placer entre les tensions de dissociation et les tensions de vapeurs.

Le parallélisme entre les phénomènes de dissociation et de vaporisation, signalé par M. H. Sainte-Claire Deville, se retrouve dans les phénomènes de transformation; mais ici l'analogie est plus étroite encore. Dans les phénomènes de dissociation, les produits gazeux ont une composition chimique différente de celle des matières solides en contact avec le gaz; dans les phénomènes de trans-

formation, le gaz a la même composition chimique que le corps solide ou liquide avec lequel il est en contact.

Supposons pour un instant que l'on décrive devant un physicien l'expérience suivante :

On chauffe dans le vide, à une température donnée, un corps A solide ou liquide; l'enceinte se remplit d'un fluide aériforme ayant même composition chimique que le corps A, et dont la tension atteint une valeur déterminée p en rapport avec la température; une portion du corps A reste à l'état solide ou à l'état liquide. Le physicien ne manquera pas d'expliquer l'expérience en considérant le fluide aériforme de tension p comme la vapeur émise par le corps A à la température de l'expérience.

Supposons maintenant que le corps A émette à la température t une vapeur de tension p et qu'au bout d'un certain temps, à la même température t, l'enceinte renferme un corps A′ solide ou liquide, ayant même composition chimique que le corps A, et un fluide aériforme, ayant également la même composition, dont la tension ait une valeur p' qui dépende d'ailleurs de la température t. Le corps A′ présente des caractères physiques distincts de ceux du corps A; le corps A′ est une transformation du corps A et la tension p' est la tension de transformation. Cette tension de transformation est-elle distincte de la tension maximum de la vapeur que peut émettre le corps A′ à la température t?

Pour que la tension de transformation se distingue de la tension maximum d'une vapeur, il faut que la tension de transformation offre des caractères particuliers qui ne se retrouvent pas dans les tensions de vapeurs.

MM. Troost et Hautefeuille signalent deux caractères qu'ils regardent comme particuliers à la tension de transformation.

« La tension de transformation d'une vapeur pour une température donnée se distingue de sa tension maxima relative à la même température à la fois par sa valeur absolue et par ce fait qu'elle ne s'établit en général que très lentement. Ce n'est qu'à des températures élevées que la rapidité avec laquelle on obtient la tension de transformation devient plus grande et comparable à celle avec laquelle s'établit la tension maxima d'une vapeur (1). »

Le fait même que la tension de transformation ne s'établit que très lentement ne peut être invoqué comme un caractère particulier de la tension de transformation. Regnault, en effet, a insisté dans l'exposé de ses expériences sur ce point particulier, que la tension maximum d'une vapeur ne s'établit dans certaines circonstances qu'au bout d'un temps assez long (2).

Reste donc la différence entre les valeurs des deux tensions p et p' qui correspondent aux deux corps A et A′ à la même température. Sous ce rapport, la tension de transformation diffère de tout ce que l'on savait jusqu'ici sur les tensions de vapeur, comme le remarquent très justement MM. Troost et Hautefeuille à la fin de leur mémoire : « Le phénomène de la vaporisation d'un corps considéré sous deux états physiques différents, comme l'eau et la glace à zéro par exemple, est limité par une seule et même tension de vapeur, tandis que les

(1) *Annales scientifiques de l'École normale*, 2ᵉ sér., t. p. 266.
(2) *Mémoires de l'Académie des sciences*, t. II, XXVI, p. 752.

corps susceptibles de se vaporiser et de se transformer présentent successivement deux tensions différentes correspondant, l'une, au phénomène de vaporisation; l'autre, à celui de la transformation. »

Il s'agissait donc de savoir finalement si l'état solide ou liquide des corps exerce une influence sensible sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent dans le vide à la même température. Ce sont précisément les expériences de MM. Troost et Hautefeuille qui m'ont conduit à reprendre l'étude de cette question au point de vue de la thermodynamique. J'ai indiqué tout à l'heure les principales conclusions qui me semblent de nature à faire considérer la tension de transformation du phosphore comme la tension maximum de la vapeur de phosphore rouge.

Cette opinion me semble d'ailleurs facilement conciliable avec les faits signalés par MM. Troost et Hautefeuille. Dans leur dernier mémoire sur la transformation du phosphore (1), ces deux savants indiquent les propriétés suivantes :

« Le phosphore rouge chauffé à une température inférieure à celle où il a été produit émet des vapeurs avec d'autant plus de lenteur qu'il a été préparé à une température plus élevée, et la tension de la vapeur émise croît lentement pour atteindre, sans jamais la dépasser, la tension de transformation.....

» Chaque variété de phosphore rouge présente donc, lorsqu'on la chauffe à une température supérieure à celle à laquelle elle a été produite, une espèce de tension maximum toujours inférieure à celle du phosphore blanc. »

Il devient donc difficile de distinguer la tension de transformation du phosphore de la tension maximum de la vapeur de phosphore rouge. Si l'on admet cette interprétation, la théorie des changements d'état non réversibles conduit aux propriétés suivantes :

A gauche de la courbe des tensions de vapeur du phosphore blanc, la vapeur de phosphore peut se condenser à l'état de phosphore blanc; à droite de cette courbe et à gauche de la courbe des tensions de phosphore rouge, le phosphore blanc peut se vaporiser, et les vapeurs de phosphore peuvent se condenser à l'état de phosphore rouge; à droite de cette seconde courbe, le phosphore rouge peut se vaporiser.

Dans un appareil où la pression de la vapeur de phosphore est uniforme, c'est, par suite de la position relative des deux courbes, dans la région la plus chaude de l'enceinte que doit se produire le phosphore rouge; ce résultat est conforme aux expériences de MM. Troost et Hautefeuille.

Si l'on applique les formules de la thermodynamique à la transformation du phosphore (2), on trouve, d'après les données des expériences de MM. Troost et Hautefeuille, que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge à la température de 360 degrés dégage un nombre de calories égal à 17,5. Ainsi, comme l'avait annoncé Favre, peu de temps après la découverte de Schrötter, le phosphore blanc dégage de la chaleur en se transformant en phosphore rouge.

D'après une expérience de M. Hittorf, la transformation du phosphore blanc liquide à 280 degrés détermine une élévation brusque de la température qui

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e sér., t. II, p. 155.
(2) *Id.*, 5e sér., t. I, p. 371.

passe de 280 à 370 degrés. Si l'on désigne par c la chaleur spécifique du phosphore, dont la température s'élève ainsi, on doit avoir $c \times 90 = 17,5$. On tire de là $c = 0,19$; ce nombre diffère peu de la chaleur spécifique trouvée par Regnault.

MM. Troost et Hautefeuille ont étudié également la transformation de la cyamélide et de l'acide cyanurique en acide cyanique sous l'influence de la chaleur, et ils ont montré que cette transformation est limitée par une tension de transformation variable avec la température. Cette tension à une même température a la même valeur, qu'on parte de la cyamélide ou de l'acide cyanurique.

Si l'on considère l'acide cyanique comme la vapeur formée par la cyamélide et par l'acide cyanurique, on retrouve ici un corps qui, sous deux états différents, peut émettre à une même température des vapeurs dont les tensions sont sensiblement égales ou en réalité peu différentes, comme cela avait lieu pour la vapeur d'eau.

Le phosphore donne l'exemple d'un corps qui offre des courbes de tensions de vapeur nettement séparées; la cyamélide et l'acide cyanurique offrent, au contraire, des courbes très voisines. Les conclusions générales restent les mêmes, la seule différence consiste dans l'inégalité plus ou moins accentuée des tensions de vapeur.

En résumé, s'il est démontré qu'un même corps à la même température peut se présenter sous des états différents auxquels correspondent des tensions de vapeur distinctes, les transformations qui ont fait l'objet des belles recherches de MM. Troost et Hautefeuille peuvent être considérées comme des phénomènes de vaporisation. Cette manière de voir, si elle étai acceptée, serait une confirmation nouvelle des vues développées par M. H. Sainte-Claire Deville sur l'analogie qui existe entre les phénomènes chimiques et les phénomènes physiques; des phénomènes en apparence très différents, tels que les transformations isomériques ou allotropiques et les changements d'état physique, sont liés de la façon la plus étroite.

2° *Minéralisation.* — Les phénomènes de minéralisation découverts par M. H. Sainte-Claire Deville se rattachent d'une manière intime aux considérations précédentes.

M. H. Sainte-Claire Deville a montré qu'un courant lent d'hydrogène pur et sec transforme, à une température élevée, l'oxyde de zinc amorphe en oxyde de zinc cristallisé et il a donné une explication très simple du phénomène.

« La cause de ce phénomène singulier, dit l'éminent chimiste (1), vient de ce que l'oxyde de zinc est réduit par l'hydrogène, et le zinc est transporté à l'état de vapeur avec la vapeur d'eau et l'excès d'hydrogène vers les parties plus froides de l'appareil, où une réaction inverse s'accomplit d'une manière complète. Si le courant de gaz n'est pas assez rapide pour que le phénomène inverse n'en soit pas troublé, le zinc volatilisé décompose entièrement la vapeur d'eau avec laquelle il est intimement mélangé; l'oxyde de zinc se reforme intégralement e l'hydrogène redevient pur, sortant de l'appareil comme il y est entré, et provo-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e sér., t. V, p. 119.

quant simplement la cristallisation et la sublimation apparente de l'oxyde de zinc. »

Ce phénomène remarquable est le type d'une série de réactions devenues très nombreuses, qui s'interprètent exactement de la même manière. Au point de vue particulier de la thermodynamique (1), le rôle de l'hydrogène, comme agent minéralisateur, offre beaucoup d'intérêt.

L'hydrogène réduit l'oxyde de zinc amorphe sous l'influence de la chaleur. Cette réduction est analogue à la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène, et comme il ressort des expériences de M. H. Sainte-Claire Deville citées plus haut que cette dernière réduction est limitée par la pression de l'hydrogène, il doit en être de même pour la réduction de l'oxyde de zinc amorphe par l'hydrogène. Il existe donc une courbe de tensions de l'hydrogène qui limite le phénomène.

La vapeur d'eau est décomposée par le zinc sous l'influence de la chaleur. Cette décomposition est analogue à la décomposition de la vapeur d'eau par le fer, et comme il ressort des expériences de M. H. Sainte-Claire Deville citées plus haut que cette dernière décomposition est limitée par la pression de l'hydrogène, il doit en être de même pour la décomposition de la vapeur d'eau par le zinc. Il existe donc une courbe de tensions de l'hydrogène qui limite ce second phénomène.

Ces deux courbes sont-elles identiques? Si l'on compare les réactions chimiques, dont il s'agit ici, aux phénomènes de vaporisation d'après les idées de M. H. Sainte-Claire Deville, et si l'on admet, d'après l'opinion répandue, qu'un même corps sous deux états différents émet à une même température des vapeurs identiques, on est conduit à admettre l'identité des deux courbes de tensions de l'hydrogène.

Au contraire, si l'on admet qu'un même corps sous deux états différents émette à une même température des vapeurs de tensions différentes, on est conduit à séparer les deux courbes de tensions de l'hydrogène. L'oxyde de zinc amorphe et l'oxyde de zinc cristallisé représentent deux états différents d'un même corps. Nous avons en présence trois systèmes :

1° Un premier système composé du zinc et de la vapeur d'eau ;

2° Un second système composé de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc amorphe ;

3° Un troisième système composé de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc cristallisé.

Le passage du premier système au second, ou, inversement, le passage du second système au premier est un phénomène limité par une première courbe de tensions de l'hydrogène.

Le passage du premier système au troisième, ou, réciproquement, le passage du troisième système au premier est un phénomène limité par une seconde courbe de tensions de l'hydrogène.

On retrouve ici les deux courbes du phosphore. Malheureusement, les données expérimentales nous font défaut jusqu'ici pour tracer avec certitude ces deux courbes. Il serait peut-être téméraire de décider la forme de ces courbes d'après les éléments fort peu nombreux dont on peut disposer aujourd'hui, mais l'exis-

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e sér., t. III, p. 34.

tence des deux courbes distinctes n'en est pas moins une conséquence de ce qui précède ; et, si l'on se reporte à la transformation du phosphore, on peut concevoir, au moyen de ces deux courbes, comment il se fait que l'oxyde de zinc cristallisé se dépose dans une partie déterminée de l'enceinte. Dans le cas du phosphore, le phosphore rouge se dépose dans la région la plus chaude ; cette propriété est bien d'accord avec la forme des deux courbes du phosphore.

Ici l'oxyde de zinc cristallisé se dépose dans la partie la plus froide de l'enceinte. Il est à désirer que l'expérience fasse connaître un jour les deux courbes de tensions de l'hydrogène et permette de contrôler la théorie des changements d'état non réversibles.

DISSOCIATION DES GAZ

Les phénomènes que nous venons de passer en revue offrent tous un caractère commun : ils sont limités par une tension qui dépend uniquement de la température. En est-il de même pour tous les phénomènes en général? Par exemple, la décomposition de la vapeur d'eau en ses éléments, oxygène et hydrogène, est-elle limitée par une tension de dissociation qui soit une fonction seule de la température?

L'analogie de cette décomposition avec les phénomènes physiques ne paraît pas aussi facile à concevoir; le système de trois corps gazeux en équilibre est en réalité plus complexe que le système fourni par un changement d'état physique.

Les recherches de M. Ditte sur les acides sélénhydrique et tellurhydrique (1), de M. Hautefeuille (2) et de M. Lemoine (3) sur l'acide iodhydrique, fournissent des données expérimentales très utiles pour élucider cette question (4).

Prenons comme exemple l'acide sélénhydrique. Si l'on chauffe en vase clos de l'hydrogène avec du sélénium, une partie de l'hydrogène se combine avec le sélénium, un équilibre s'établit. Si l'on chauffe de l'acide sélénhydrique en vase clos, une partie de cet acide se décompose; il s'établit un nouvel équilibre, et ce nouvel état d'équilibre est identique au précédent.

Considérons cet état d'équilibre indépendant du point de départ. Un espace clos de volume v renferme, à la température t, de l'acide sélénhydrique, de l'hydrogène et du sélénium. Ce sélénium est liquide à la température des expériences; négligeons-le pour le moment. La pression dans le vase clos p est la pression du mélange d'acide sélénhydrique et d'hydrogène. Pour apprécier la proportion d'acide sélénhydrique, M. Ditte refroidissait brusquement le mélange; soit r le rapport du volume de l'acide sélénhydrique ou de l'hydrogène combiné avec le sélénium au volume total de l'hydrogène libre ou combiné. L'expérience montre que ce rapport est indépendant de la pression entre certaines limites et dépend uniquement de la température.

Dans le mélange d'acide sélénhydrique et d'hydrogène en équilibre, l'acide sélénhydrique occupe le volume rv à la pression p; par conséquent, si l'acide sélénhydrique occupait seul le volume entier du mélange, il exercerait la pression rp. Dans le même mélange, l'hydrogène non combiné occupe le volume $(1-r)v$,

(1) *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 293.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXIV, p. 608.
(3) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XII, p. 145
(4) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e sér., t. IV, p. 32.

si cet hydrogène libre occupait le volume entier du mélange, il exercerait la pression $(1 - r)p$.

A une même température, le rapport r conserve une valeur constante indépendante de la pression; par conséquent, il faut en conclure qu'à une même température les tensions de l'acide sélénhydrique et de l'hydrogène non combiné sont proportionnelles aux pressions ou, ce qui revient au même, dépendent des volumes occupés par le mélange en équilibre.

Ainsi, dans le cas de l'acide sélénhydrique, il ne peut être question de tensions de dissociation qui dépendent uniquement de la température. Les tensions de l'acide sélénhydrique, de l'hydrogène libre ou du mélange dépendent à la fois de la température et de la pression, ou bien de la température et du volume. Si l'on tient compte de la vapeur fournie par le sélénium liquide, cette vapeur a une tension constante à la même température, qui s'ajoute à la tension du mélange considéré sans modifier la conclusion précédente.

M. Ditte a fait voir que le rapport r du volume de l'acide sélénhydrique formé au volume total de l'hydrogène varie avec la température; ce rapport augmente à mesure que la température s'élève, passe par un maximum et diminue ensuite. On ne peut conclure de là que la tension de dissociation passe par un maximum, lorsque la température s'élève; il n'y a plus ici de tension de dissociation qui soit fonction de la température seule.

Le principe de Watt s'applique uniquement aux cas de dissociation où il existe une tension de dissociation qui dépende de la température seule; ce principe n'est pas applicable aux composés gazeux. Si l'on suppose, par exemple, de l'acide sélénhydrique renfermé dans une enceinte composée de deux parties maintenues à des températures différentes, l'équilibre final s'établira de manière que la proportion d'acide sélénhydrique décomposée dans chacune des parties de l'enceinte soit celle qui correspond à la température de cette partie, et que la pression du mélange d'acide sélénhydrique et d'hydrogène soit la même dans les deux parties de la masse gazeuse.

Les expériences de M. Lemoine sur la dissociation de l'acide iodhydrique conduisent aux mêmes résultats que les expériences de M. Ditte sur l'acide sélénhydrique.

II. — La dissociation d'un composé gazeux se présente donc, d'après l'expérience, dans des conditions bien différentes de la dissociation d'un corps solide. Peut-on concevoir à priori la raison de cette différence entre les deux phénomènes?

Considérons un système de deux corps A et B en équilibre; il est indifférent de supposer d'ailleurs les deux corps A et B séparés l'un de l'autre, ou bien de les supposer à l'état de mélange.

Désignons par a et b les masses de deux points matériels qui appartiennent à ces deux corps en équilibre. D'après ce que nous savons sur les forces moléculaires, nous pouvons regarder ces deux points comme sollicités par une force mutuelle f, proportionnelle au produit des masses a et b et fonction de la distance r qui sépare les deux points. Le système des deux corps A et B est en équilibre sous l'action de l'ensemble des forces f.

Si l'on double les masses de tous les points matériels du système, si l'on fait varier toutes les masses dans le même rapport, toutes les forces *f* resteront proportionnelles entre elles et l'équilibre subsistera.

Considérons un système de deux gaz A et B en équilibre dans un vase clos. Pour doubler la masse de chaque point matériel, il suffit d'introduire une masse de gaz en équilibre identique à la première, c'est-à-dire de doubler la pression. L'équilibre subsistera et la pression de chacun des gaz A et B rapportée au volume entier du système sera doublée; c'est ce qui arrive dans la dissociation des composés gazeux. Le rapport du volume de la combinaison non dissociée à la somme des volumes des éléments dissociés sera dès lors indépendant de la pression à une même température, au moins entre certaines limites de pression. L'existence de cette limite est facile à concevoir : à mesure que l'on augmente les masses *a* et *b*, les dimensions de ces masses s'accroissent par rapport à la distance qui les sépare et la fonction de la distance varie lorsque la pression dépasse certaines limites.

Examinons au même point de vue la production d'une vapeur saturée. Un corps solide ou liquide A est en contact avec sa vapeur saturée B à une certaine température : l'équilibre est établi. Introduisons à la même température un volume égal de vapeur : la pression de la vapeur double, mais le corps solide ou liquide est tellement peu compressible que rien n'est changé à ce corps. Les forces qui se rapportent aux actions mutuelles de la vapeur ont varié dans un rapport déterminé, différent du précédent ; les forces relatives au corps solide ou liquide sont restées les mêmes. L'équilibre n'est donc plus possible ; il ne peut donc y avoir à une même température qu'une seule tension de la vapeur saturée.

Le raisonnement est le même pour la dissociation des corps solides, du carbonate de chaux ou des chlorures ammoniacaux. La dissociation des corps solides et liquides est donc très différente de la dissociation des composés gazeux.

Le même raisonnement s'applique à d'autres phénomènes, tels que le mélange des gaz et des vapeurs, ou la production des vapeurs émises à une même température par un même corps sous des états différents.

Considérons une vapeur saturée en équilibre avec le liquide générateur. Introduisons un gaz dans la vapeur : si le gaz n'exerce aucune action sur la vapeur ou sur le liquide, l'équilibre nest pas troublé, la tension de la vapeur conserve la même valeur. Mais si, au contraire, le gaz exerce des actions sur la vapeur, et le phénomène de la diffusion en fournit la preuve, l'équilibre sera troublé en général, la tension de la vapeur formée dans le gaz ne sera plus la même que dans le vide. La loi du mélange des gaz et des vapeurs cessera d'être correcte, comme le montrent les expériences de Regnault.

Considérons maintenant de l'eau liquide en contact avec sa vapeur saturée : il y a équilibre. Remplaçons l'eau liquide par un égal volume de glace à la même température. Les actions mutuelles de la vapeur sont restées les mêmes, mais l'action de la glace sur la vapeur n'est pas nécessairement la même que l'action de l'eau liquide sur sa vapeur ; si ces deux actions diffèrent, la tension de la vapeur ne sera pas la même dans les deux cas. C'est la propriété que j'ai essayé d'établir par des raisonnements directs empruntés à la thermodynamique et indépendants d'ailleurs de toute hypothèse relative aux actions moléculaires.

III. — Dans la dissociation des composés gazeux on arrive au même état d'équilibre, lorsqu'on part soit du corps composé, soit de ses éléments. Voyons si la théorie précédente peut rendre compte de cette propriété remarquable (1).

Considérons une masse gazeuse contenue dans un certain volume à une certaine température et à une certaine pression. On sait que des actions moléculaires, qui ne sont pas en général négligeables, s'exercent entre les différentes parties de la masse gazeuse.

Soient deux points M et M' pris à l'intérieur de la masse gazeuse à une distance $MM' = r$; soient m, m' deux masses de gaz infiniment petites prises en ces deux points. Chacune de ces masses est sollicitée par une force dirigée vers l'autre masse, que l'on peut représenter par $mm'f(r)$ en désignant par $f(r)$ une fonction de la distance.

Cette fonction doit diminuer d'ailleurs très vite à mesure que la distance augmente : les propriétés d'un gaz à une certaine pression sont indépendantes de la forme de la masse gazeuse ou de la forme de l'enceinte qui renferme le gaz.

Supposons que la distance des deux points M et M' augmente d'une quantité infiniment petite et devienne $r + dr$; à ce déplacement correspond un travail de la force attractive qui a pour valeur

$$-\, mm'f(r)dr.$$

Désignons par $\varphi(r)$ une fonction de la distance telle que la dérivée changée de signe soit égale à $f(r)$, $\varphi'(r) = -f(r)$; cette fonction $\varphi(r)$ sera telle par conséquent que $f(r)$ diminue lorsque la distance augmente. Le travail élémentaire considéré sera alors la variation infiniment petite de la fonction de force qui a pour expression $mm'\varphi(r)$.

Supposons maintenant que le volume de la masse gazeuse reste le même, que la température reste la même, et que l'on introduise une masse de gaz égale à la première. En chacun des points M et M' la masse des gaz a doublé, la pression a doublé également, la force attractive qui s'exerce entre les deux points M et M' a quadruplé. Le travail élémentaire qui correspond à une même variation infiniment petite de la distance r a également quadruplé.

La fonction de force qui correspond aux deux points M et M' est donc proportionnelle au carré de la pression.

Au lieu de prendre deux masses infiniment petites m, m', on peut considérer toutes les masses élémentaires prises deux à deux. Un changement de disposition de ces masses correspond à un travail élémentaire qui est la variation infiniment petite d'une certaine fonction de force proportionnelle au carré de la pression du gaz.

Ceci posé, considérons dans une même enceinte un mélange homogène formé par un composé gazeux en partie dissocié. Ce mélange est composé de deux parties : 1° le gaz non décomposé que nous désignerons, pour abréger, par A; 2° le mélange formé par les éléments dissociés que nous désignerons par B.

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e série, t. V, p. 24.

Le gaz A, s'il occupait seul le volume de l'enceinte, exercerait une pression p ; le gaz B, s'il occupait seul le volume de l'enceinte, exercerait une pression q. La pression du mélange est donc $p+q$; désignons-la par P. Si l'on suppose, pour simplifier, que le composé gazeux soit formé sans condensation de ses éléments gazeux, la pression P sous le même volume et à la même température sera indépendante de la proportion du corps gazeux décomposé partiellement.

A un instant donné nous avons au point M une masse m de gaz A, et une masse n de gaz B ; nous avons de même au point M' une masse m' de gaz A, et une masse n' de gaz B. Ces masses éprouvent des actions mutuelles au nombre de quatre :

1° L'action de m sur m' ;
2° L'action de n sur n' ;
3° L'action de m sur n' ;
4° L'action de n sur m'.

Supposons que le point M' éprouve un déplacement élémentaire. A chacune de ces actions correspond un travail élémentaire qui est la variation d'une fonction de force. Si au lieu de considérer le déplacement d'un seul point M', on déplace tous les points du système, le travail élémentaire qui correspond à l'ensemble de ces déplacements, sera la variation d'une fonction de force qui sera la somme de quatre termes correspondant à chacune des actions partielles considérées :

1° A l'action de m sur m' correspond une fonction de force représentée par ap^2, en appelant a la fonction de force qui correspond à une masse de gaz A exerçant une pression égale à l'unité;

2° A l'action de n sur n' correspond une fonction de force représentée par bq^2, en appelant b la fonction de force qui correspond à une masse de gaz B exerçant une pression égale à l'unité ;

3° A l'action de m sur n' correspond une fonction de force représentée par cpq, en appelant c la fonction de force qui correspond à deux masses de gaz A et B exerçant une pression égale à l'unité ;

4° A l'action de n sur m' correspond, par symétrie, une fonction de force égale à la précédente.

Finalement, la fonction de force qui correspond au système est exprimée par la formule

$$Y = ap^2 + bq^2 + 2cpq.$$

Si l'on suppose que la pression de l'un des gaz A ou B augmente d'une quantité infiniment petite, la pression de l'autre gaz B ou A diminue de la même quantité infiniment petite, le système gazeux éprouve une modification élémentaire, une quantité infiniment petite du gaz A se forme aux dépens de ses éléments, ou inversement, une quantité infiniment petite de gaz A se décompose en ses éléments.

A une modification élémentaire du système gazeux correspond un travail qui est la variation de la fonction de force Y. Pour la stabilité de l'équilibre,

cette fonction Y doit être un maximum. Les valeurs des pressions p et q qui rendent Y maximum déterminent par conséquent les proportions respectives des deux gaz A et B qui existent dans l'enceinte, lorsque l'équilibre est établi.

Cet état d'équilibre final est indépendant de l'état initial du système. L'équilibre final est donc le même, soit que l'on parte du composé A, soit que l'on parte du mélange B formé par ses éléments.

L'existence de cet équilibre final est liée à l'existence d'un maximum de la fonction Y pour des valeurs positives des pressions p et q comprises entre zéro et P, et telles que leur somme soit égale à P :

$$p + q = P.$$

La fonction Y peut se représenter par l'ordonnée d'une courbe qui aurait pour abscisses les pressions q ; cette courbe est une parabole.

A l'origine $q = 0$, $p = P$, la valeur correspondante de Y est aP^2. Désignons par α le point correspondant de la parabole.

La plus grande valeur de l'abscisse est $q = P$. La valeur correspondante de Y est bP^2. Désignons par β le point correspondant de la parabole.

La courbe considérée est donc l'arc de parabole qui s'étend entre les deux points α et β. Si dans cet intervalle l'ordonnée de la courbe passe par un maximum, il y aura un état d'équilibre final. Si l'ordonnée de la courbe croît ou décroît d'une manière continue entre les deux points α et β, il n'y aura pas d'équilibre final. Le corps composé éprouvera une décomposition complète, ou bien les éléments se combineront d'une manière également complète.

Si l'on cherche la condition pour que l'ordonnée de la courbe passe par un maximum dans l'intervalle $\alpha\beta$, on trouve que la constante c doit être supérieure à la plus grande des valeurs des constantes a et b particulières à chacun des gaz A et B.

Les valeurs de p et de q qui correspondent au maximum de l'ordonnée de la courbe ou à l'état d'équilibre final sont données par la relation

$$\frac{p}{q} = \frac{c - b}{c - a}.$$

Le rapport des pressions p et q des deux gaz A et B, au moment de l'équilibre final, est indépendant de la pression finale P. Il faut ajouter « *au moins entre certaines limites* » ; j'en ai indiqué déjà la raison. Si l'on considère deux masses m et m' placées à la distance r, la force qui agit entre ces deux masses est $mm'f(r)$. Si l'on augmente la pression dans le rapport de 1 à k, les masses considérées augmentent dans le rapport de 1 à k, mais la force n'augmente dans le rapport de 1 à k^2 qu'autant que les masses logées aux points M et M' occupent en chacun de ces points une étendue très petite par rapport à la distance r considérée. L'expérience seule peut faire connaître entre quelles limites de pression le raisonnement est applicable (1).

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e série, t. V, p. 43.

IV. — On a supposé, pour plus de simplicité dans ce qui précède, le cas où le gaz composé est formé sans condensation de ses éléments gazeux. On peut examiner au moyen de la même méthode l'influence exercée par un gaz étranger dans le cas plus général où le volume du gaz composé n'est plus égal à la somme des volumes des éléments gazeux qui le composent.

Considérons un espace clos à une température déterminée occupé par les éléments gazeux en liberté, par le gaz composé et par un autre gaz qui ne puisse contracter aucune combinaison, soit avec les éléments gazeux, soit avec le gaz composé.

Désignons par A le mélange des éléments gazeux, par p la pression de ce mélange, par B le composé gazeux, par q sa pression, par G le gaz étranger, par φ sa pression dans l'espace clos considéré à la température invariable qui règne dans cet espace clos.

Considérons deux points M et M′ pris dans l'espace considéré. En chacun de ces points, nous avons les trois gaz A, B, G ; la fonction des forces dépend des actions mutuelles de ces trois gaz.

La fonction des forces relative aux deux premiers gaz A et B est de la forme

$$Y = ap^2 + bq^2 + 2cpq,$$

si l'on désigne par a une constante relative au gaz A, par b une constante relative au gaz B, par c une constante relative à l'action mutuelle de A et de B.

Nous avons en outre à considérer ici l'action du gaz A sur le gaz G et l'action du gaz B sur le gaz G. La première action introduit dans la fonction des forces un terme $2\alpha p\varphi$, en désignant par α une constante qui dépend de l'action du gaz A sur le gaz G. La seconde action introduit dans la fonction des forces un terme $2\beta q\varphi$, en désignant par β une constante qui dépend de l'action du gaz B sur le gaz G.

L'action du gaz G sur lui-même introduirait de même dans la fonction des forces un terme constant, qui n'est pas à considérer ici, puisque la stabilité de l'équilibre dépend de l'existence d'un maximum pour la fonction des forces.

La fonction des forces, dans le cas présent, a pour valeur

$$Y = ap^2 + bq^2 + 2cpq + 2\alpha p\varphi + 2\beta q\varphi.$$

Cette fonction doit être maximum, pour l'équilibre.

Si l'on désigne par m le poids du gaz A sous le volume considéré à la température considérée lorsque la pression du gaz est égale à l'unité, le poids du gaz est ici égal à mp. Si l'on désigne par δ la densité du gaz composé B par rapport au mélange A, le poids du gaz composé est ici $mq\delta$.

La somme de ces deux poids est une quantité constante, soit que le mélange des deux gaz A donne lieu à la formation du composé B, soit que le composé B se décompose partiellement et, comme d'ailleurs m est une quantité constante, la somme $p + q\delta$ a une valeur constante dans les conditions de l'expérience. En désignant par P cette valeur, on a entre les deux pressions p et q la relation

$$p + q\delta = \text{P}.$$

La constante P représente la pression exercée par le mélange A contenu dans le vase clos à la température de l'expérience avant que toute combinaison gazeuse B soit opérée.

Si l'on remplace la pression p du mélange A par sa valeur déduite de cette relation, la fonction des forces se trouvera exprimée d'une manière très simple en fonction de la variable q. Si l'on prend pour abscisse cette variable q, la fonction des forces Y sera l'ordonnée d'un arc de parabole. Pour obtenir un équilibre stable, il faut que cette ordonnée passe par une valeur maximum pour une valeur de l'abscisse q comprise entre zéro et la valeur $\frac{P}{\delta}$.

On ne connaît jusqu'à présent aucune relation entre les diverses constantes a, b, c, α, β, relatives aux différents gaz dans cette théorie et les autres constantes relatives à ces gaz, que l'on étudie habituellement. Il paraît donc difficile de déterminer l'influence que peut exercer le gaz étranger sur l'équilibre final; on peut cependant obtenir quelques résultats généraux, indépendants de toute valeur numérique attribuée aux quantités constantes dont il vient d'être question.

Partons d'abord de l'abscisse $q=0$, ce qui revient à supposer que l'espace clos renferme au début le mélange gazeux A et le gaz étranger G. Supposons que l'abscisse q augmente, c'est-à-dire qu'une partie du mélange A entre en combinaison et forme le composé B. Pour que l'ordonnée Y de l'arc de parabole atteigne une valeur maximum, il faut que le coefficient angulaire de la tangente à la courbe à l'origine soit positif.

On a ainsi une première condition

$$(1) \qquad P(c - a\delta) + \varphi(\beta - \alpha\delta) > 0.$$

Les deux gaz qui forment le mélange A peuvent d'ailleurs se combiner et on peut obtenir un état d'équilibre lorsque le gaz étranger G n'existe pas. Cela suppose que la condition précédente se trouve réalisée lorsque la pression φ est nulle; on a donc l'inégalité

$$(2) \qquad c - a\delta > 0.$$

La pression q du composé B, formé au moyen de ses éléments gazeux, s'obtient en exprimant que la fonction des forces a une valeur maximum. En égalant à zéro la dérivée de cette fonction par rapport à q, on trouve pour la valeur de la pression q relative à l'état d'équilibre :

$$(3) \qquad q = \frac{P(c - a\delta) + \varphi(\beta - \alpha\delta)}{2c\delta - a\delta^2 - b}$$

Cette valeur de la pression q doit être positive. Le numérateur de la fraction est positif d'après la condition (1), par conséquent le dénominateur de cette fraction doit être positif. On a donc la condition

$$(4) \qquad 2c\delta - a\delta^2 - b > 0.$$

D'ailleurs, la valeur de la pression q relative à l'équilibre doit être telle que le produit $q\delta$ soit inférieur à P. Cette condition, après réduction facile, est exprimée par l'inégalité

$$(5) \qquad \varphi(6 - \alpha\delta)\delta < P(c\delta - b).$$

Cette condition doit subsister, quand il n'y a pas de gaz étranger, c'est-à-dire quand $\varphi = 0$. On a donc l'inégalité

$$(6) \qquad c\delta - b > 0.$$

Le rapport du poids du gaz B formé aux dépens de ses éléments gazeux au poids du mélange A formé par les éléments a pour valeur

$$(7) \qquad \frac{q\delta}{p} = \frac{P(c - a\delta)\delta + \varphi(6 - \alpha\delta)\delta}{P(c\delta - b) - \varphi(6 - \alpha\delta)\delta}.$$

Ceci posé, examinons l'influence du gaz étranger : elle dépend du terme $6 - \alpha\delta$. Ce terme peut être nul, positif ou négatif.

1° $6 - \alpha\delta = 0$.

L'équilibre final est indépendant de la présence du gaz étranger. La proportion du gaz composé formé au moyen de ses éléments est indépendante de la pression initiale exercée par les éléments séparés, à l'état de mélange, lorsque ce mélange a été introduit dans le vase clos à la température de l'expérience.

2° $6 - \alpha\delta > 0$.

La condition (1) est toujours satisfaite. Pour que la condition (5) soit également satisfaite, il faut que l'on ait

$$\frac{\varphi}{P} < \frac{c\delta - b}{(6 - \alpha\delta)\delta}$$

Le second terme de cette inégalité est positif d'après la condition (6).

On n'obtiendra donc un équilibre final qu'autant que la pression du gaz étranger sera inférieure à une certaine valeur limite. Dans ce cas, la proportion du composé formé dépend à la fois de la pression initiale du mélange et de la pression du gaz étranger : elle sera plus grande que si le gaz étranger n'existait pas.

3° $6 - \alpha\delta < 0$.

La condition (5) est toujours satisfaite. Pour que la condition (1) soit également satisfaite, il faut que l'on ait

$$\frac{\varphi}{P} < \frac{c - a\delta}{\alpha\delta - 6}.$$

Le second terme de cette inégalité est positif d'après la condition (2).

On n'obtiendra donc un équilibre final qu'autant que la pression du gaz étranger sera inférieure à une certaine valeur limite. Dans ce cas, la proportion du composé formé dépend à la fois de la pression initiale du mélange et de la pression du gaz étranger; elle sera plus petite que si le gaz étranger n'existait pas.

On voit donc d'une manière générale que la présence d'un gaz étranger peut influer sur l'équilibre final d'une combinaison gazeuse en présence de ses éléments. Si le gaz étranger a une action sur le mélange gazeux A ou sur le composé B, quelle que soit d'ailleurs cette action, l'équilibre final n'est possible qu'autant que la pression du gaz étranger est inférieure à une certaine limite. En augmentant la pression du gaz étranger, on peut donc empêcher la combinaison de se produire.

Les mêmes considérations restent applicables dans le cas où le mélange des éléments gazeux serait constitué avec un excès de l'un de ses éléments. Le gaz en excès, qui ne pourrait par conséquent entrer en combinaison, se compte alors comme un gaz étranger et peut modifier par sa présence l'équilibre final.

Les mêmes considérations subsistent si l'on part d'un composé gazeux pour revenir aux éléments; la dissociation d'un composé gazeux est limitée par le même état d'équilibre que la formation du même composé au moyen de ses éléments gazeux.

Il y a donc lieu de distinguer deux cas dans l'étude de la dissociation. Dans les systèmes hétérogènes, il existe une tension de dissociation qui dépend de la température seule. Dans les systèmes homogènes, il n'existe pas de tension de dissociation qui dépende uniquement de la température.

V. — La théorie que l'on vient d'exposer n'est autre chose qu'une extension de la théorie de Gauss relative aux phénomènes capillaires. Cette théorie est par conséquent applicable aux transformations que peuvent éprouver les liquides. Les recherches de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles sur l'éthérification en offrent des exemples.

Lorsqu'un acide et un alcool sont en présence, il se forme, en général, à part toute réaction secondaire, un éther avec élimination d'eau. Au bout d'un certain temps, il s'établit dans le système un équilibre entre l'acide et l'alcool d'une part, l'éther et l'eau d'autre part. Inversement, un éther en présence de l'eau régénère partiellement au bout d'un certain temps l'acide et l'alcool; dans les deux cas la limite qui correspond à l'état d'équilibre est la même.

Si l'on désigne par A le mélange d'acide et d'alcool, par B le mélange d'éther et d'eau, et si l'on suppose le mélange des deux corps A et B parfaitement homogène, les considérations précédentes sont encore applicables en remplaçant les pressions par les poids des deux corps A et B qui sont en présence. La stabilité de l'équilibre correspond à un certain rapport de poids des deux corps A et B, indépendant de l'état initial, de sorte que cet équilibre est le même lorsqu'on part soit de l'acide et de l'alcool, soit de l'éther et de l'eau.

LOI DE DULONG ET PETIT

La loi de Dulong et Petit est un des traits d'union entre la physique et la chimie. L'importance de la loi des chaleurs spécifiques au point de vue de la fixation des poids atomiques est reconnue aujourd'hui par tous les chimistes ; cette loi, devenue classique, est enseignée aujourd'hui dans tous les traités de chimie. Mais cependant, si la loi des chaleurs spécifiques a provoqué des découvertes intéressantes et a fourni des éléments précieux pour la détermination des poids atomiques, on ne peut méconnaître que la loi offre des anomalies assez nombreuses, qui se concilient difficilement avec la rigueur que l'on aimerait à trouver dans une loi générale.

A l'époque, il y a déjà soixante ans, où Dulong et Petit eurent l'idée de comparer les chaleurs spécifiques aux équivalents, il ne pouvait être question assurément que des chaleurs spécifiques vulgaires, telles que l'expérience directe les fait connaître.

Regnault, qui a enrichi la science d'un nombre considérable de déterminations de chaleurs spécifiques, exécutées avec une admirable rigueur, avait pressenti « que la capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spécifique proprement dite et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état de chaleur latente, en augmentant de volume. Le résultat donné par l'expérience est donc un résultat complexe dans lequel, heureusement, la chaleur spécifique proprement dite domine assez pour que la loi élémentaire ne soit pas complètement voilée. »

Cette notion de chaleur spécifique proprement dite est encore bien vague et bien indécise, mais sous l'influence des progrès accomplis dans la théorie de la chaleur, une notion plus nette et plus précise s'est dégagée.

En 1862, M. Clausius introduisait dans la science la notion de la chaleur spécifique vraie ou absolue, et en même temps il montrait que la loi de Dulong et Petit devait être rectifiée par la substitution de la chaleur spécifique absolue à la chaleur spécifique vulgaire (1).

Que faut-il entendre par la chaleur spécifique vraie ou absolue?

CHALEUR SPÉCIFIQUE ABSOLUE.

Lorsqu'on chauffe un corps en général, on observe une élévation de température et un changement de volume. A ce changement de volume correspondent

(1) Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, trad. Folie, t. I, p. 289.

un travail extérieur et un travail intérieur. Le travail externe résulte du déplacement des points d'application de la pression extérieure, le travail interne résulte du changement de disposition des différentes parties du corps. Le travail externe et le travail interne consomment une partie de la chaleur fournie au corps; en outre, à l'élévation de température correspond un accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps, ou un accroissement de la force vive du mouvement qui constitue la chaleur, quelle que soit d'ailleurs la nature de ce mouvement.

La quantité de chaleur fournie à un corps pour effectuer une transformation se compose donc, comme l'a remarqué M. Clausius, de trois parties, la chaleur consommée en travail externe, la chaleur consommée en travail interne et l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps. Cette dernière quantité de chaleur pour un accroissement de température d'un degré est appelée par M. Clausius la vraie chaleur spécifique ou la chaleur spécifique absolue.

Si l'on désigne par dq l'accroissement qu'éprouve la chaleur réellement existante à l'extérieur d'un corps pour une élévation de température dt, par K la chaleur spécifique absolue du corps dans les conditions particulières de pression ou de température où le corps est placé, on a, par définition,

$$K = \frac{dq}{dt}.$$

Cette chaleur spécifique absolue dépend-elle des conditions dans lesquelles le corps est placé ou bien est-elle invariable et indépendante de l'état physique du corps?

Rankine admettait que la chaleur spécifique absolue d'un corps est constante lorsque le corps conserve le même état physique, solide, liquide ou gazeux, mais que le passage d'un état à l'autre peut entraîner des variations considérables de cette quantité. M. Clausius a émis l'opinion contraire; il a admis que la chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de l'état physique.

Devant cette divergence d'opinions il ne semblera peut-être pas inutile de reprendre l'étude de cette question d'après les principes mêmes de la thermodynamique, en partant de la notion même de la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps, telle qu'elle résulte de la définition donnée par M. Clausius (1).

Lorsqu'un corps éprouve une transformation telle que la température reste constante, on peut supposer, d'après ce que l'on vient de dire, que la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps demeure invariable; en d'autres termes, on peut supposer que la chaleur réellement existante dépende uniquement de la température.

En général, il n'est pas possible de vérifier directement l'exactitude de cette proposition. S'il est toujours facile d'évaluer la chaleur consommée en travail externe, on ne peut évaluer à priori la chaleur consommée en travail intérieur.

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 6e série, t. XII, p. 15.

Il est toutefois un cas, celui des gaz parfaits, où, par suite de l'absence de travail intérieur, il est possible de reconnaître que la proposition est bien d'accord avec l'expérience.

Lorsqu'un corps éprouve une transformation sans variation de chaleur, c'est-à-dire sans recevoir et sans perdre de chaleur par l'effet des corps environnants, une portion de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est en général consommée en travail externe ou interne, la température du corps varie. Mais dans le cas particulier d'un gaz parfait qui se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, le travail interne est nul, la quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps doit demeurer constante, et par suite la température doit rester invariable. Ce résultat est confirmé par l'expérience.

Si l'on admet que la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps dépende uniquement de la température, on peut reconnaître que la chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de l'état physique du corps, de sa densité et de la température.

I. Considérons un corps qui puisse se présenter à la même température et à la même pression sous deux états différents que nous désignerons par A et A'.

Supposons la série suivante d'opérations effectuées sur l'unité de poids du corps considéré : 1° on porte le corps A de la température t à la température infiniment voisine $t + dt$; 2° on opère le changement d'état à cette température; 3° on ramène le corps sous le nouvel état A' à la température initiale; 4° on opère le changement d'état à cette température t.

Dans la seconde et dans la quatrième opération la chaleur réellement existante ne change pas. Dans la première opération la chaleur réellement existante s'accroît de Kdt, en désignant par K la chaleur spécifique absolue du corps sous l'état A dans les conditions indiquées. Dans la troisième opération la chaleur réellement existante diminue de $K'dt$ en désignant par K' la chaleur spécifique absolue du corps sous l'état A'.

Le cycle est fermé. La chaleur existante à la fin des opérations est la même qu'au commencement; par suite $K = K'$. La chaleur spécifique absolue dans les mêmes conditions de température et de pression est donc la même pour le corps considéré sous les deux états distincts A et A'; la chaleur spécifique absolue est donc indépendante de l'état physique.

II. Considérons un corps à la température t sous une certaine pression.

Supposons la série suivante d'opérations effectuées sur l'unité de poids du corps: 1° on élève la température sous la pression considérée de t à $t + dt$; 2° on comprime le corps à la nouvelle température $t + dt$; 3° on refroidit le corps sous la nouvelle pression, de manière à ramener le corps à la température initiale t; 4° on diminue la pression à cette température t, de manière à ramener le corps à l'état initial.

La chaleur réellement existante s'accroît de Kdt dans la première opération et diminue de $K'dt$ dans la troisième opération; elle ne change pas dans les autres opérations.

Le cycle est fermé. La chaleur réellement existante à la fin des opérations est la même qu'au commencement; par suite $K = K'$. La chaleur spécifique absolue à la température t est donc indépendante de la pression supportée par le corps ou de sa densité.

III. Considérons un gaz à la température t sous une certaine pression.

Supposons la série suivante d'opérations effectuées sur l'unité de poids du gaz : 1° on diminue la pression à la température constante t, de manière à amener le gaz à l'état de gaz parfait; 2° on élève la température du gaz parfait de t à $t + dt$; 3° on comprime le gaz parfait à la nouvelle température $t + dt$, de manière à ramener le gaz à la pression initiale; 4° on refroidit le gaz sous cette pression et on ramène le gaz à la température initiale.

La chaleur réellement existante s'accroît de Kdt dans la seconde opération et diminue de $K'dt$ dans la quatrième opération; elle ne change pas dans les deux autres opérations.

Le cycle est fermé. La chaleur réellement existante à la fin des opérations est la même qu'au commencement; par suite $K = K'$. La chaleur spécifique absolue d'un gaz à une certaine température est donc la même que la chaleur spécifique absolue du même gaz amené à l'état parfait à la même température. Mais alors la chaleur spécifique absolue du gaz parfait est la chaleur spécifique de ce gaz sous volume constant; elle est indépendante de la température. La chaleur spécifique absolue d'un gaz est donc indépendante de la température. D'ailleurs la chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de l'état physique du corps ou de la pression que supporte le corps, par conséquent la chaleur spécifique absolue d'un corps est également indépendante de la température.

LOI DE DULONG ET PETIT POUR LES GAZ PARFAITS.

On admet depuis longtemps pour les gaz l'existence d'un *état limite*, caractérisé par les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, tel que le travail intérieur soit nul; l'air, l'azote, l'hydrogène, par exemple, dans les conditions où nous observons habituellement ces gaz, s'écartent très peu de cet *état parfait*. L'existence de cet état implique nécessairement la loi de Dulong et Petit relative aux chaleurs spécifiques absolues, si l'on adopte les idées émises par M. Clausius au sujet du mouvement qui constitue la chaleur (1).

En désignant par C et c les chaleurs spécifiques vulgaires sous pression constante et sous volume constant d'un gaz parfait, par v le volume spécifique du gaz à la pression p et à la température absolue T, par A l'équivalent calorifique du travail, il existe entre les deux chaleurs spécifiques la relation :

$$C - c = A\,\frac{pv}{T}. \qquad (1)$$

(1) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e série, t. I, p. 3.

Cette relation s'applique à un volume quelconque de gaz, si l'on prend pour C et c, non plus les chaleurs spécifiques telles qu'on les définit ordinairement, mais les quantités de chaleur qu'il faut appliquer au poids de gaz correspondant à ce volume pour échauffer le gaz, soit sous pression constante, soit sous volume constant.

Afin de ne laisser aucun doute à ce sujet, supposons que le gaz soit pris sous un volume arbitraire V à la pression p et à la température T ; désignons par C_1 et c_1 les quantités de chaleur nécessaires pour élever d'un degré la température de cette masse de gaz sous pression constante et sous volume constant. On a la relation :

$$C_1 - c_1 = A \frac{pV}{T}.$$

Si l'on prend tous les gaz parfaits sous le même volume V, dans les mêmes conditions de température et de pression, la différence correspondante $C_1 - c_1$ est une quantité constante pour tous les gaz parfaits.

M. Clausius est parvenu à rattacher le théorème de Carnot, qui est le théorème fondamental de la thermodynamique, aux principes généraux de la mécanique, en considérant la chaleur comme un mode particulier de mouvement (1).

L'état d'un corps est alors défini par deux variables, la température absolue et la durée i de la révolution du mouvement indéterminé qui constitue la chaleur. En désignant par K la chaleur spécifique absolue, la quantité de chaleur dQ nécessaire pour opérer une transformation élémentaire de l'unité de poids d'un corps a pour expression :

$$dQ = 2K dT + 2KT \frac{di}{i}.$$

Cette relation s'applique évidemment à une masse quelconque de gaz, si l'on représente par K la chaleur spécifique absolue qui correspond à cette masse.

Afin de ne laisser aucun doute à ce sujet, supposons que le gaz soit pris sous le volume V, considéré précédemment, à la pression p et à la température T ; désignons par γ la valeur particulière de la chaleur spécifique absolue dans ce cas, c'est-à-dire l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du gaz pour une élévation de température d'un degré. La quantité de chaleur dQ absorbée dans une transformation élémentaire a pour expression :

$$dQ = 2\gamma\, dT + 2\gamma T \frac{di}{i}.$$

Si le gaz se dilate sous la pression constante p, la quantité de chaleur dQ est alors égale à $C_1 dT$. La relation précédente peut alors s'écrire sous la forme

(2) $$(C_1 - \gamma) \frac{dT}{T} = \gamma \frac{dT}{T} + 2\gamma \frac{di}{i}.$$

(1) Clausius, *Annales de Poggendorff*, CXLII, p. 142. — *Journal de physique théorique et appliquée*, t. I, p. 72.

S'il s'agit d'un gaz parfait, comme nous le supposons, la chaleur spécifique absolue est égale à la chaleur spécifique sous volume constant; par conséquent les deux quantités de chaleur c_1 et γ sont égales. La différence des deux quantités de chaleur $C_1 - \gamma$ est donc indépendante de la nature du gaz; cette différence conserve la même valeur pour tous les gaz parfaits pris sous le même volume V à la pression p et à la température T.

Pour un second gaz parfait, pris sous le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression, on aura de même, en désignant par γ' la quantité qui correspond à γ, par i' la nouvelle durée d'une révolution :

$$(C_1 - \gamma)\frac{dT}{T} = \gamma'\frac{dT}{T} + 2\gamma'\frac{di'}{i'}.$$

On déduit immédiatement de ces deux dernières équations, en désignant par log un logarithme népérien :

$$\gamma\, d\log(Ti^2) = \gamma'\, d\log(Ti'^2).$$

La température et la durée de révolution varient, la pression reste constante et en intégrant cette dernière relation et en désignant par $\varphi(p)$ une quantité qu dépend uniquement de la pression, on obtient la nouvelle relation :

$$\log\left(\frac{T^\gamma}{T^{\gamma'}} \times \frac{i^{2\gamma}}{i'^{2\gamma'}}\right) = \varphi(p).$$

Laissons maintenant la température constante et faisons varier la pression ; on a par différentiation :

$$2\gamma\frac{di}{i} - 2\gamma'\frac{di'}{i'} = \varphi'(p)\, dp.$$

Chacun des gaz a été comprimé à température constante. La chaleur nécessaire pour opérer la compression est donnée par la valeur générale de dQ en supposant T constant; elle est égale à $2\gamma T\frac{di}{i}$ pour le premier gaz.

Cette quantité de chaleur est uniquement employée en travail extérieur. La variation de volume est la même pour tous les gaz parfaits, par conséquent la chaleur employée est la même pour tous les gaz. Par suite le premier membre de la dernière relation est nul, $\varphi'(p) = 0$; la fonction $\varphi(p)$ est donc indépendante de la pression.

On a donc en général pour deux gaz parfaits la relation :

$$\frac{T^\gamma}{T^{\gamma'}} \times \frac{i^{2\gamma}}{i'^{2\gamma'}} = \text{const.}$$

Mais pour chaque gaz les deux variables qui définissent l'état du gaz, la tem-

pérature et la durée d'une révolution, sont deux variables indépendantes; cela exige que la relation précédente soit satisfaite en posant séparément :

$$\gamma = \gamma'$$
$$\frac{i}{i'} = \text{const.}$$

La première condition n'est autre chose que la loi de Dulong et Petit appliquée aux chaleurs spécifiques absolues ou aux chaleurs spécifiques sous volume constant dans le cas des gaz parfaits.

D'après la relation (2) le rapport des deux quantités de chaleur C_1 et γ a pour expression :

$$\frac{C_1}{\gamma} = 2\frac{d}{T} + 2\frac{di}{i}.$$

Le rapport $\frac{di}{i}$, d'après la seconde condition, est indépendant de la nature du gaz parfait.

La seconde condition conduit d'après cela à cette conclusion : dans le cas des gaz parfaits, le rapport de la chaleur spécifique vulgaire sous pression constante à la chaleur spécifique absolue ou à la chaleur spécifique sous volume constant est une quantité constante pour tous les gaz. Dans le cas des gaz parfaits la loi de Dulong et Petit s'applique aussi bien aux chaleurs spécifiques sous pression constante qu'aux chaleurs spécifiques absolues ou aux chaleurs spécifiques sous volume constant.

EXPRESSION GÉNÉRALE DE LA LOI DE DULONG ET PETIT.

Si l'on désigne par m, m'... les poids de volumes égaux de différents gaz parfaits sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, par k, k'... les chaleurs spécifiques absolues de ces gaz, les produits $mk, m'k'$ ... ont, d'après ce qui précède une valeur constante pour ces différents gaz.

En désignant par μ cette quantité, la loi de Dulong et Petit est donc exprimée par la relation :

$$mk = m'k' = \ldots = \mu.$$

La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique; la relation précédente est donc applicable à toute espèce de corps, si l'on désigne par m, m' les poids de ces différents corps pris sous le même volume, à la même température et à la même pression, lorsque ces différents corps sont amenés à l'état de gaz parfaits.

Pour énoncer cette loi d'une manière plus explicite, il faut distinguer deux cas, suivant qu'il s'agit de corps simples ou de corps composés.

1° *Corps simples.*

Les poids m, m' des différents corps simples sont alors les poids atomiques de ces corps. La loi de Dulong et Petit s'énonce donc ainsi dans le cas des corps simples :

Le produit du poids atomique d'un corps simple par sa chaleur spécifique absolue est une quantité constante pour tous les corps simples.

2° *Corps composés.*

Désignons par M le poids d'un corps composé, par K sa chaleur spécifique absolue. Le produit MK représente l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps composé pour une élévation de température d'un degré.

Cette quantité de chaleur, on l'a vu précédemment, est indépendante de l'état physique du corps composé; elle est donc la même lorsque les atomes sont libres.

Désignons par m, m' les poids atomiques des différents corps simples qui forment le corps composé, par k, k' les chaleurs spécifiques absolues de ces corps simples, par n, n' les nombres d'atomes qui entrent dans la constitution du corps composé.

On a la relation :

$$\mathrm{MK} = nmk + n'm'k' + \cdots$$

En désignant par μ la constante relative aux corps simples :

$$mk = m'k' = \ldots = \mu.$$

Par suite on a la relation :

$$\frac{\mathrm{M}}{n + n' + \ldots} \times \mathrm{K} = \mu$$

La loi de Dulong et Petit s'énonce donc ainsi dans le cas des corps composés :

Le produit du poids atomique moyen d'un corps composé par sa chaleur spécifique absolue est une quantité constante pour tous les corps composés ; cette quantité constante est la même que pour les corps simples.

On retrouve ainsi les lois énoncées pour la première fois par M. Clausius.

La loi de Dulong et Petit, rectifiée dans le sens des chaleurs spécifiques absolues, coïncide dans le cas des gaz parfaits avec la loi des chaleurs spécifiques vulgaires, mais ces deux lois présentent un écart très considérable dans le cas des corps solides.

Dans le cas des gaz parfaits la chaleur spécifique sous volume constant coïncide avec la chaleur spécifique absolue. Si l'on désigne en général par π le poids atomique d'un gaz simple ou le poids atomique moyen d'un gaz composé, par c sa chaleur spécifique sous volume constant, on a la relation :

$$c\ \pi = \mu.$$

Le rapport des chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant des gaz qui se rapprochent le plus de l'état parfait est sensiblement égal à 1,4. Si l'on désigne par C la chaleur spécifique sous pression constante, $\frac{C}{c} = 1,4$; on a par suite la relation :

$$C\,\pi = 1,4\,\mu.$$

Les corps solides très éloignés de leur point de fusion paraissent offrir un ensemble de propriétés générales, qui constituent un état limite, que l'on peut appeler l'état solide parfait. Dans cet état particulier les forces moléculaires ont une valeur sensiblement constante, indépendante de la température et la chaleur spécifique du corps solide est sensiblement égale au triple de la chaleur spécifique absolue (1). Si l'on désigne par C_1 la chaleur spécifique vulgaire du corps solide, le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique est alors égal au triple de la constante μ,

$$C_1\,\pi = 3\,\mu.$$

On déduit des deux dernières relations

$$\frac{C_1\,\pi}{C\,\pi} = \frac{3}{1,4} = 2,1.$$

Ainsi le produit de la chaleur spécifique vulgaire pour les corps solides, au moins à l'état parfait, par le poids atomique est sensiblement égal au double du produit obtenu en multipliant la chaleur spécifique sous pression constante par le poids atomique. La théorie permet ainsi de rendre compte d'une propriété très connue.

APPLICATIONS.

La loi de Dulong et Petit, rectifiée dans le sens des chaleurs spécifiques absolues, permet d'étudier un certain nombre de propriétés des corps à l'état gazeux ou à l'état solide (2). On indiquera seulement ici une application qui se rapporte particulièrement à la chimie (3).

Lorsqu'un gaz se détend sans variation de chaleur, la pression p du gaz est liée au volume v du gaz par la relation $pv^m =$ constante. Le coefficient de détente m est le rapport des deux chaleurs spécifiques du gaz sous pression constante et sous volume constant.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXI, p. 934; t. LXXX, p. 40. — *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXIV, p. 306.
(2) *Revue scientifique*, 2e série, 9e année, p. 1177.
(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXIX, p. 1137.

Dans le cas particulier des gaz parfaits, le coefficient de détente m a donc pour valeur

$$m = \frac{C}{k}.$$

D'après la relation (1) le coefficient de détente d'un gaz parfait peut être représenté par la formule

$$m = 1 + A \frac{pv}{T} \times \frac{1}{k}.$$

Dans cette formule v est le volume spécifique du gaz sous la pression p et à la température T.

Supposons qu'il s'agisse d'un gaz composé. Désignons par M le poids du composé, par N le nombre des atomes qui entrent dans le gaz composé, par μ la constante définie précédemment. On a, d'après la loi de Dulong et Petit,

$$\frac{M}{N} k = \mu.$$

Le coefficient de détente m du gaz composé a donc pour valeur :

$$m = 1 + A \frac{pvM}{T\mu N}.$$

Le volume vM est le volume occupé par le poids M du gaz composé à la pression p et la température T. Désignons par $\sum V$ la somme des volumes occupés dans les mêmes conditions de température et de pression par les gaz simples qui entrent dans le gaz composé, par Δ la condensation du gaz composé. La condensation Δ est définie par la relation :

$$vM = (1 - \Delta) \sum V.$$

Les gaz simples à l'état parfait ont le même coefficient de détente m'. Si l'on suppose par conséquent un mélange formé par tous les gaz simples qui forment le gaz composé, le coefficient m' de ce mélange sera donné par une relation analogue à la précédente :

$$m' = 1 + A \frac{p\Sigma V}{T\mu N}.$$

En comparant les deux coefficients de détente m et m', on déduit des relations précédentes :

$$\frac{m - 1}{m' - 1} = 1 - \Delta,$$

$$\Delta = \frac{m' - m}{m' - 1}.$$

La condensation d'un gaz composé s'exprime simplement en fonction du coefficient de détente du gaz et du coefficient de détente des gaz simples.

Cette relation est une *loi limite* que les gaz suivent d'autant mieux qu'ils s'écartent moins de la loi de Mariotte et que le travail intérieur est plus faible.

Les expériences sur la détente des gaz font connaître le coefficient de détente des gaz simples ou composés, m' ou m; il est donc possible de déduire de la relation précédente la valeur de la condensation Δ dans un gaz composé.

L'oxyde de carbone est un gaz composé qui s'écarte peu de la loi de Mariotte, d'après les expériences de Regnault et dans lequel, d'après l'observation de M. Hirn, la chaleur consommée en travail interne, lorsque le gaz se dilate sous la pression de l'atmosphère, est très faible. La relation précédente est donc applicable à ce gaz. D'ailleurs les expériences de Cazin ont fait voir que le coefficient de détente m de l'oxyde de carbone est égal au coefficient de détente m' des gaz simples; par conséquent, la condensation de la vapeur de carbone et de l'oxygène est nulle dans l'oxyde de carbone.

L'acide carbonique s'écarte davantage de la loi de Mariotte; le travail intérieur commence à être sensible dans ce gaz. Le coefficient de détente m de l'acide carbonique est 1,291 d'après les expériences de Cazin. Si l'on applique cependant à ce gaz la relation précédente, en prenant pour m' la valeur 1,41, on trouve pour la condensation Δ de l'acide carbonique la valeur 0,29 qui s'écarte peu de $\frac{1}{3}$.

La loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques absolues, peut donc conduire à déterminer la constitution d'un gaz composé; en particulier dans le cas de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, cette loi confirme l'hypothèse généralement acceptée par les chimistes relativement au volume de la vapeur de carbone.

SUR LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU PHOSPHORE

Par J. MOUTIER

1. — La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge et la transformation inverse du phosphore rouge en phosphore blanc ont été l'objet de nombreux travaux, qui ont été analysés dans le tome I de l'*Encyclopédie chimique;* je vais les rappeler brièvement.

Lorsqu'on chauffe une quantité suffisante de phosphore blanc en vase clos à une température assez élevée, on trouve, après refroidissement, du phosphore rouge et une certaine quantité de phosphore blanc. Lorsqu'on chauffe à la même température, dans le même vase, une quantité suffisante de phosphore rouge, on trouve, après refroidissement, du phosphore rouge et une certaine quantité de phosphore blanc.

M. Hittorf a déterminé les poids de phosphore blanc obtenus dans les deux cas. M. G. Lemoine a fait voir que la durée de chauffe a une influence sensible sur le phénomène; en soumettant le phosphore à l'action de la chaleur pendant une durée supérieure à celle des expériences de M. Hittorf, M. G. Lemoine a montré que la proportion de phosphore blanc formé atteint la même limite dans les deux cas. Soit que l'on parte du phosphore blanc, soit que l'on parte du phosphore rouge, en chauffant l'enceinte à la température de 440 degrés pendant un temps suffisamment long et en la laissant refroidir ensuite, on trouve un poids limité de phosphore blanc égal à $3^{gr}, 6$ par litre.

MM. Troost et Hautefeuille ont établi que la transformation du phosphore est limitée à chaque température par une tension de transformation. Cette tension de transformation est inférieure, pour chaque température, à la tension de la vapeur saturée émise par le phosphore blanc : ainsi, à la température de 440 degrés, la tension de vapeur du phosphore blanc est $7^{atm}, 5$, la tension de transformation est $1^{atm}, 75$. Si l'on représente chacune de ces tensions par l'ordonnée d'une courbe ayant pour abscisses les températures, la courbe des tensions de transformation est au-dessous de la courbe des tensions de vapeur du phosphore blanc.

2. — M. Hittorf avait émis l'idée que le phosphore rouge possède une tension de vapeur distincte de la tension de vapeur du phosphore blanc pour la même température. Cette manière de voir était en contradiction avec une opinion répandue; on admettait, comme un fait suffisamment établi, que les tensions des vapeurs émises à une même température par un même corps à l'état solide et à l'état liquide étaient identiques.

J'ai essayé de montrer que l'application des principes de la thermodynamique conduit à une conclusion opposée, qu'il existe une différence entre les deux

tensions de vapeur, que cette différence est très faible, il est vrai, dans le cas de l'eau liquide et de la glace à zéro, mais que cette différence existe néanmoins et peut même être calculée.

Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont été le point de départ de ces recherches de thermodynamique. En appliquant certaines propriétés des cycles non réversibles, j'avais été conduit à une explication du fait observé par MM. Troost et Hautefeuille, la formation du phosphore rouge dans la partie la plus chaude de l'enceinte.

3. — M. G. Lemoine a consacré à l'*étude des équilibres chimiques* un article très important de l'*Encyclopédie chimique*. A propos du phosphore, je trouve le passage suivant (1) :

« A cette même question se rattache celle de savoir si le phosphore rouge se vaporise avant de se transformer en phosphore ordinaire. M. Moutier est arrivé à cette conclusion en cherchant à établir d'après ses études théoriques de thermodynamique qu'un même corps, pris à l'état solide ou à l'état liquide, doit émettre des vapeurs dont les tensions sont différentes. »

Je crois en effet que l'eau liquide et la glace à zéro, par exemple, émettent des vapeurs de tensions inégales, mais je n'ai jamais exprimé cette opinion singulière que la fusion de la glace ou la solidification de l'eau devaient être précédées d'une vaporisation. Dans la théorie que j'ai développée au sujet des vapeurs émises par le phosphore, le phosphore blanc et le phosphore rouge correspondent à l'eau sous les deux états, solide et liquide, à zéro. Je n'ai jamais pensé que la transformation allotropique du phosphore dût être nécessairement précédée d'une vaporisation.

4. — Je n'ai pas parlé jusqu'à présent de la transformation allotropique du phosphore en dehors des tensions de vapeur qui m'offraient un intérêt particulier. Je m'étais attaché aux expériences de MM. Troost et Hautefeuille, parce que ces expériences me conduisaient à une interprétation de quelques faits fondée sur l'inégalité des tensions de vapeur. Si l'on admet que la conclusion relative à l'inégalité des tensions de vapeur soit justifiée par les considérations seules de la thermodynamique, les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur la transformation du phosphore offrent un exemple de l'inégalité entre les tensions des vapeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents.

Je vais examiner maintenant, au point de vue de la thermodynamique, la transformation directe du phosphore rouge en phosphore blanc ou la transformation inverse du phosphore blanc en phosphore rouge.

5. — La physique offre l'exemple de corps qui peuvent exister à la même température sous deux états différents, l'état solide et l'état liquide, par exemple. La chimie offre l'exemple de corps qui peuvent exister, à la même température, sous le même état physique, avec des modifications chimiques : ainsi le phosphore existe à la même température, à l'état solide, sous deux formes différentes au point de vue chimique; ces formes peuvent différer également au point de vue de leurs propriétés physiques.

(1) Tome I, 2e fascicule, p. 82.

En thermodynamique, lorsqu'il est question de changement d'état, il n'y a pas lieu de distinguer un changement d'état chimique d'un changement d'état physique. Deux cas se présentent : le changement d'état est réversible ou irréversible. Dans le premier cas le théorème de Carnot est applicable, dans le second cas le théorème de Carnot cesse d'être applicable.

Le théorème de Carnot joue un grand rôle dans l'étude des changements d'état physique. On l'a appliqué d'abord à l'étude de la vaporisation : on savait que la tension d'une vapeur saturée est liée à la température. En fait de fusion, personne ne songeait à établir une liaison entre la température de fusion et la pression, lorsque M. J. Thomson a été conduit, par le théorème de Carnot, à établir entre le point de fusion et la pression une dépendance, confirmée depuis d'une manière complète par l'expérience.

Appliquons le théorème de Carnot à la transformation directe du phosphore rouge en phosphore blanc.

Soient L la chaleur absorbée par l'unité de poids de phosphore rouge passant à l'état de phosphore blanc ;

A l'équivalent calorifique du travail;

T la température absolue à laquelle s'accomplit la transformation réversible;

v le volume spécifique du phosphore rouge;

v' le volume spécifique du phosphore blanc;

p la pression sous laquelle s'accomplit la transformation.

Le théorème de Carnot donne la relation :

$$L = AT (v' - v) \frac{dp}{dT}.$$

Le phosphore rouge absorbe de la chaleur en passant à l'état de phosphore blanc : la chaleur L absorbée dans la transformation est positive.

Le volume spécifique du phosphore blanc est supérieur au volume spécifique du phosphore rouge : la différence de volume $v' - v$ est positive.

Par conséquent le rapport $\frac{dp}{dT}$ est positif; la courbe de transformation allotropique du phosphore a une ordonnée croissante lorsque la température s'élève.

6. — Il s'agit maintenant de déterminer la position de cette courbe de transformation du phosphore par rapport aux courbes des tensions de vapeur.

Cette détermination repose sur la considération des cycles isothermiques réversibles que j'ai employés pour résoudre un problème inverse (1), pour déterminer la plus grande des tensions des vapeurs émises par un corps solide et par le même corps à l'état liquide à la même température.

Prenons pour abscisses les volumes v (fig. 1), pour ordonnées les pressions p ; désignons par R la position du point figuratif lorsque l'on prend l'unité de poids du phosphore rouge à une température T et sous une pression P, telles que dans ces conditions le phosphore rouge puisse passer à l'état de phosphore blanc et inversement.

(1) Tome I, 2e fascicule, p. 407.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température T considérée :

1° Le phosphore rouge se transforme en phosphore blanc à la pression P : le point figuratif décrit une droite RB parallèle à l'axe des volumes.

2° On amène le phosphore blanc à une pression égale à la tension de vapeur du phosphore blanc : le point figuratif décrit une courbe CB′, qui diffère peu d'une ligne droite parallèle à l'axe des pressions.

3° Le phosphore blanc se réduit en vapeur : le point figuratif décrit une droite B′B″ parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur de phosphore est amenée à une pression égale à la tension de la

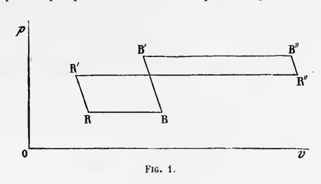


Fig. 1.

vapeur émise par le phosphore rouge : le point figuratif décrit un arc de courbe B″R″.

5° La vapeur de phosphore se condense à l'état de phosphore rouge : le point figuratif décrit une droite R″R′ parallèle à l'axe des volumes.

6° Le phosphore rouge est amené de la pression exercée par sa vapeur à la pression initiale P : le point figuratif décrit un arc de courbe R′R qui diffère peu d'une droite parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé, réversible, isothermique : la somme des travaux externes doit être nulle : par conséquent le cycle doit se composer de deux boucles telles que les aires de ces deux boucles soient égales.

On sait d'ailleurs, d'après les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, que la tension de vapeur du phosphore blanc est supérieure à la tension de vapeur du phosphore rouge ; par conséquent les deux tensions de vapeur du phosphore sont supérieures à la pression P sous laquelle le phosphore éprouve une modification allotropique réversible à la température considérée.

Si l'on prend maintenant pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions, la courbe de transformation du phosphore est au-dessous des deux courbes de tensions de vapeur.

Dans la figure 2, la courbe MM′ représente la courbe des tensions de vapeur du phosphore blanc, la courbe NN′ représente la courbe des tensions de vapeur du phosphore rouge, la courbe PP′ représente la courbe de transformation allotropique du phosphore.

7. — Avant d'aller plus loin, rappelons une propriété des cycles non réversibles.

A gauche de la courbe des tensions de vapeur du phosphore blanc MM′, la vapeur de phosphore peut se condenser à l'état de phosphore blanc; le phosphore blanc ne peut pas se vaporiser. A droite de cette courbe, l'inverse a lieu; le phosphore blanc peut se vaporiser, la vapeur de phosphore ne peut se condenser à l'état de phosphore blanc.

A gauche de la courbe des tensions de vapeur du phosphore rouge NN′, la vapeur de phosphore peut se condenser à l'état de phosphore rouge : le phosphore rouge ne peut pas se vaporiser. A droite de cette courbe, l'inverse a lieu; le phosphore rouge peut se vaporiser, la vapeur de phosphore ne peut se condenser à l'état de phosphore rouge.

A gauche de la courbe de transformation allotropique du phosphore PP′, le seul phénomène possible est celui qui dégage de la chaleur : le phosphore blanc peut passer à l'état de phosphore rouge, sans que la transformation inverse puisse avoir lieu. A droite de cette courbe, le seul phénomène possible est celui qui

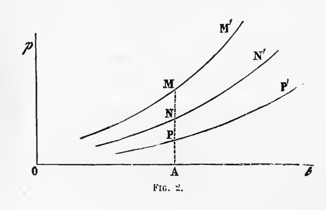


Fig. 2.

absorbe de la chaleur : le phosphore rouge peut passer à l'état de phosphore blanc sans que la transformation inverse puisse avoir lieu.

Sur chacune de ces trois courbes MM′, NN′, PP′, la transformation correspondant à chacune de ces courbes est d'ailleurs réversible.

8. — Ceci posé, voyons comment on peut rendre compte de la valeur limite 3gr,6 obtenue pour le poids de phosphore blanc que l'on trouve après refroidissement lorsque l'on a chauffé du phosphore à 440 degrés, dans une enceinte de volume égal à un litre.

Prenons une abscisse OA égale à 440 degrés (fig. 2), l'ordonnée du point A coupe les trois courbes aux points M, N, P.

L'ordonnée MA est la tension de vapeur du phosphore blanc à 440 degrés.

L'ordonnée NA est la tension de vapeur du phosphore rouge à 440 degrés.

L'ordonnée PA est la pression sous laquelle la transformation allotropique du phosphore est réversible à 440 degrés

Les expériences sont de deux sortes : on part, soit du phosphore blanc, soit du phosphore rouge. Il faut examiner séparément les deux cas.

9. — *On chauffe le phosphore blanc en vase clos à 440 degrés.*

J'emprunte à l'article de M. G. Lemoine, les résultats de l'expérience (1) :

Phosphore ordinaire introduit par litre.	Quantités de phosphore ordinaire persistant à 440° au bout de :							
	5 min.	3/4 h.	2 h.	8 h.	17 h.	24 h.	32 h.	41 h.
—	—	—	—	—	—	—	—	—
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
2,9 (M. Lemoine) ...	»	»	»	2,9	»	»	»	»
5,9 *Id.*	»	»	»	5,3	»	»	4,9	4,7
16,0 *Id.*	»	»	»	5,0	»	»	»	»
24,0 (M. Hittorf)	15,5	11,1	7,0	4,4	»	»	»	»
30,5 (M. Lemoine)....	»	»	5,4	4,0	3,7	3,6	»	»

Dans la première expérience on chauffe sous le volume d'un litre $2^{gr},9$ de phosphore blanc : ce phosphore se réduit en vapeur non saturée. Le poids de vapeur de phosphore qui sature un litre sous une pression égale à la tension de la vapeur de phosphore rouge est $3^{gr},6$. La tension de la vapeur de phosphore rouge à 440 degrés est $1^{atm},75$; la tension de la vapeur de phosphore blanc à la même température est $7^{atm},5$: le poids de la vapeur qui sature un litre à la pression de la vapeur du phosphore blanc est bien supérieur à $3^{gr},6$. Le phosphore occupe donc dans la première expérience le volume un litre à l'état de vapeur non saturée : après le refroidissement on retrouve du phosphore blanc. Pour qu'il en soit ainsi, il suffit que le point figuratif ait passé à gauche de la courbe MM' à la suite du refroidissement.

Dans la seconde expérience, on chauffe un poids de phosphore blanc égal à $5^{gr},9$. Ce phosphore se vaporise : la vapeur de phosphore a une tension inférieure à la tension de vapeur de phosphore blanc, mais supérieure à la tension de la vapeur de phosphore rouge. La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge augmente progressivement avec le temps : cette transformation est incomplète lorsqu'on refroidit la vapeur. Cette vapeur se condense à l'état de phosphore blanc.

La troisième expérience n'offre rien de particulier.

Dans la quatrième expérience, le phosphore blanc se vaporise très rapidement et la transformation du phosphore blanc s'accomplit progressivement ; au bout de huit heures la limite n'est pas atteinte : la vapeur qui reste dans l'enceinte se condense à l'état de phosphore blanc.

Il en est de même dans la cinquième expérience, qui ne diffère de la précédente qu'en ce que la limite est atteinte au bout de vingt-quatre heures. Alors la vapeur occupe le volume d'un litre à la tension finale, $1^{atm},75$, donnée par les expériences de MM. Troost et Hautefeuille.

Cette vapeur se condense *ultérieurement,* à la suite du refroidissement ; cette condensation produit du phosphore blanc.

On peut suivre sur les courbes la transformation qui s'accomplit. Si l'on part d'une pression très faible, si l'on chauffe une quantité suffisante de phosphore, le point figuratif s'élève de A, dans l'intervalle NM ; ce point s'abaisse progressi-

(1) Tome I, 2e fascicule, p. 77.

vement vers le point N et atteint cette position limite, lorsque l'équilibre est établi.

10. — *On chauffe le phosphore rouge en vase clos à 440 degrés.*

Voici les nombres donnés par M. G. Lemoine :

Phosphore rouge employé par litre.	Quantités de phosphore ordinaire produites au bout de :							
	1/2 h.	2 h.	8 h.	23 h.	32 h.	39 h.	47 h.	83 h.
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1,8	»	0,80	1,33	»	»	1,70	»	»
4,9	»	1,62	2,90	»	»	3,30	»	3,32
16,0	»	3,67	4,60	»	4,00	»	»	»
30,0	4,54	4,75	4,40	3,90	3,74	»	3,72	»

On peut interpréter facilement les deux premières expériences d'après ce qui précède. Le phosphore rouge s'est vaporisé progressivement, la tension de la vapeur a augmenté progressivement sans atteindre la tension de vapeur du phosphore rouge. La vapeur de phosphore s'est condensée, à la suite du refroidissement, à l'état de phosphore blanc.

Les deux expériences suivantes offrent un fait très remarquable. Le poids de phosphore blanc formé est d'abord supérieur à la valeur limite 3,6; ce poids augmente, passe par un maximum et diminue ensuite pour tendre vers la valeur limite.

Si l'on admet que le phosphore rouge se vaporise progressivement, le poids de vapeur saturée, à la pression finale $1^{atm},75$, est inférieur au poids de phosphore ordinaire trouvé à la fin de l'expérience. Il faut donc que le phosphore rouge ait pu se transformer en phosphore blanc ; ici la courbe de transformation PP′ intervient dans l'explication du phénomène.

Si l'on part en effet d'une pression très faible, si le point figuratif reste au-dessous du point P, c'est-à-dire à une pression inférieure à AP, le phosphore rouge peut se transformer en phosphore blanc. Cette transformation peut augmenter progressivement ; mais en même temps l'enceinte peut renfermer du phosphore blanc et du phosphore rouge qui peuvent se réduire tous deux en vapeur. Le point figuratif peut se mouvoir dans l'intervalle AM, mais finalement le phénomène est limité par la tension finale $AN = 1^{atm},75$, et alors l'enceinte renferme le poids de phosphore $3^{gr},6$ qui peut se condenser ultérieurement à l'état de phosphore blanc, par suite du refroidissement de l'appareil.

Au moyen des deux courbes de tensions de vapeur du phosphore et de la courbe de transformation allotropique de phosphore, il est donc possible de suivre la marche des phénomènes, lorsque les conditions dans lesquelles ces phénomènes se produisent sont suffisamment précisées.

ÉLECTRO-CHIMIE

PAR

M. HENRI BECQUEREL

AVANT-PROPOS

Nous nous sommes proposé de résumer les principaux faits expérimentaux qui établissent une liaison intime entre les phénomènes électriques et certains phénomènes chimiques. Le point de vue auquel nous nous sommes placé nous a permis d'adopter dans l'exposé qui va suivre les vues théoriques qui nous ont paru relier le mieux les divers phénomènes les uns aux autres.

On sait que Volta attribuait au contact des métaux l'origine de la force électro motrice dans la pile. Fabroni, à la même époque, pensait que l'électricité développée par cet appareil était due à l'oxydation du zinc. Lorsque M. Becquerel eut démontré que toute action chimique est accompagnée d'un dégagement d'électricité, la plupart des physiciens admirent avec lui que dans un grand nombre de circonstances l'action chimique était la cause ou tout au moins l'occasion de la manifestation électrique. Dans les réactions chimiques, l'affinité des substances en présence et la quantité de matière combinée donnent une mesure de la force électromotrice et de la quantité d'électricité dégagée; la connaissauce des propriétés chimiques des corps est donc un guide des plus sûrs pour étudier le dégagement de l'électricité. Aussi ces idées ont-elles permis non seulement d'enchaîner les faits avec une simplicité remarquable, mais encore de les prévoir : on leur doit quelques-unes des plus belles découvertes de l'électricité.

Ces considérations nous ont engagé à exposer dans ce travail la suite même des raisonnements qui ont conduit pas à pas aux découvertes successives dont nous allons parler, convaincu que cet ordre d'idées est le plus utile et le plus profitable à l'étude des phénomènes électro-chimiques.

Nous avons consacré un chapitre spécial à examiner les phénomènes dits *de contact*, qui présentent en eux-mêmes un intérêt très grand, mais dont le rôle nous paraît secondaire dans les questions que nous nous proposons de traiter.

Cet exposé a été divisé en trois parties :

La première traite du dégagement de l'électricité dans les actions chimiques;

La seconde partie, des décompositions et des combinaisons chimiques produites par l'électricité ;

La troisième, de la formation par voie électro-chimique de divers corps simples et composés.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

DÉGAGEMENT DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES ACTIONS CHIMIQUES.

Toutes les fois que l'équilibre moléculaire des corps est troublé par une cause mécanique ou physique, il y a dégagement d'électricité.

Il en est de même lorsque cet équilibre est modifié sous l'influence de la force mystérieuse que nous appelons l'*affinité*, alors que deux corps en présence peuvent réagir chimiquement l'un sur l'autre.

Les effets obtenus dans ces circonstances obéissent aux deux lois suivantes établies par M. Becquerel :

1º Lorsque deux corps réagissent chimiquement l'un sur l'autre pour se combiner, celui qui joue le rôle de base prend l'électricité négative, et celui qui joue le rôle d'acide, l'électricité positive.

2º Réciproquement, lorsqu'un corps composé subit une décomposition chimique, le corps qui joue le rôle de base prend l'électricité positive, et le corps qui joue le rôle d'acide, l'électricité négative.

Une des expériences les plus simples pour mettre en évidence ces phénomènes est la suivante : On prend deux fils d'or en communication chacun par un bout avec un galvanomètre, et l'on plonge les deux autres extrémités dans de l'acide nitrique pur; il ne se produit aucun courant électrique. Si l'on vient alors à ajouter une goutte d'acide chlorhydrique près de la partie immergée de l'un des fils, on constate aussitôt la production d'un courant électrique indiquant que le fil attaqué prend l'électricité négative. Si l'on ne touche pas aux fils et que l'on tourne avec précaution le vase qui contient l'acide nitrique, de façon à amener près du second fil la région qui contient la goutte d'eau régale formée, on constate un nouveau courant électrique inverse du premier, le second fil d'or étant à son tour négatif. En remplaçant l'un des fils d'or par un fil de platine, les effets sont les mêmes. On voit donc que lorsqu'un acide réagit sur un métal, l'acide prend l'électricité positive; le métal, l'électricité négative.

Réactions des dissolutions les unes sur les autres. — La réaction chimique qui s'opère entre deux dissolutions est en général accompagnée d'un dégagement d'électricité. Supposons que l'on mette dans une petite cuiller de platine, en communication avec l'un des bouts du fil d'un galvanomètre, une

solution de potasse caustique, et que l'on plonge dans cette solution une spa-ule en platine humectée d'acide nitrique et communiquant avec l'autre extrémité du fil du galvanomètre, on a aussitôt un courant très énergique, montrant que l'acide est positif et la potasse négative.

On peut faire l'expérience en plongeant un petit morceau de potasse fixé à une pince en platine, dans une capsule en platine contenant de l'acide nitrique. Mais pour avoir un effet plus prolongé il vaut mieux prendre deux capsules en porcelaine, contenant l'une l'acide nitrique, l'autre la dissolution de potasse, et dans chacune desquelles plonge une lame de platine en communication avec un galvanomètre. On réunit alors les deux capsules par une mèche de coton ou d'asbeste, et il y a aussitôt réaction de l'acide sur la potasse, et courant électrique dans le sens indiqué plus haut. On peut encore remplacer les deux lames de platine par deux tiges de charbon, ce qui montre que la présence du métal n'est pas nécessaire au dégagement de l'électricité.

Dans ces expériences, le platine est en contact avec des dissolutions différentes; afin d'éviter des objections que nous discuterons plus loin, on peut opérer comme il suit : On prend deux capsules en platine remplies d'acide nitrique, mises en communication avec un galvanomètre au moyen de fils de platine et de lames du même métal; on les place à 10 centimètres environ l'une de l'autre et on les fait communiquer par une mèche de coton imbibée d'eau, convenablement soutenue en son milieu par un tube de verre. Cette mèche, en vertu de sa longueur et de la différence de densité des deux liquides, s'oppose longtemps à leur réunion. Vers le milieu de la mèche, on pose doucement, à côté l'une de l'autre, une goutte d'acide nitrique et une goutte de la solution de potasse : tant que les deux gouttes sont séparées on n'observe aucun effet, mais à l'instant de leur réunion il naît un courant électrique qui montre que l'acide est positif et la potasse négative. Dans ce cas on ne saurait attribuer la production d'électricité à des contacts métalliques hétérogènes, comme le pensent certains physiciens, puisque ces contacts sont les mêmes pendant les diverses phases de l'expérience, et qu'au commencement de celle-ci il n'y a aucun courant électrique.

En substituant d'autres liquides à l'acide nitrique et à la dissolution de tasse, on observe les résultats suivants :

L'acide nitrique est positif avec	l'acide chlorhydrique, — acétique, — azoteux, les dissolutions alcalines, — des azotates, — des sulfates, — des chlorures neutres.
L'acide nitrique est négatif avec	l'acide sulfurique, — phosphorique.
L'acide phosphorique est positif avec	l'acide chlorhydrique, — sulfurique, les dissolutions alcalines, salines, etc.

Pour étudier les effets électriques produits dans la réaction des acides et des alcalis sur l'eau, et les actions des dissolutions neutres les unes sur les autres, on peut opérer de la manière suivante :

Si l'acide est solide, on le fixe à une pince de platine et on le plonge dans l'eau contenue dans une cuiller de platine. S'il est liquide, on en imprègne une éponge de platine en communication avec un galvanomètre, et on plonge celle-ci dans l'eau. On trouve ainsi que l'eau se comporte comme une base avec les acides et comme un acide avec les bases.

Ainsi lorsqu'une solution de potasse et un acide communiquent ensemble au moyen d'un tube coudé rempli d'eau, il y a réaction de l'acide et de l'alcali sur l'eau, et il en résulte des effets électriques dirigés dans le même sens que si l'acide réagissait immédiatement sur la base.

On peut encore placer l'une des dissolutions dans un vase poreux qui plonge dans un vase contenant l'autre dissolution ; l'électricité est recueillie par des lames de platine plongeant dans chaque dissolution.

Les sels neutres ne sont pas généralement conducteurs lorsqu'ils sont à l'état solide et desséchés ; on ne peut donc étudier que leurs dissolutions à différents degrés de concentration. Les dissolutions les plus concentrées se comportent à l'égard des moins concentrées comme les acides envers les bases.

Les doubles décompositions opérées dans la réaction de deux sels neutres ne donnent lieu à aucun effet électrique. Dans ce cas, on peut admettre qu'il y a neutralisation complète des effets électriques qui doivent accompagner le travail chimique. Il est nécessaire, d'une part, que les solutions soient parfaitement neutres, car l'excès d'acide ou de bases en réagissant sur l'eau de l'autre dissolution, donnerait lieu à des effets électriques ; d'autre part, que les deux solutions renferment des poids atomiques équivalents des deux sels.

Effets électriques produits dans la réaction des liquides sur les métaux.— Reprenons une expérience citée plus haut, et supposons deux lames d'or plongeant chacune dans une capsule pleine d'acide nitrique ; les deux capsules communiquent par une mèche d'asbeste. Lorsque les surfaces des lames d'or ont été lavées avec soin, on n'obtient aucun effet électrique.

Ajoutons maintenant dans une des capsules un peu de chlorure d'or, aussitôt un courant se produit et la lame plongeant dans la capsule devient négative. Si l'on verse au lieu de chlorure d'or, un peu d'acide chlorhydrique, l'effet est le même. Dans le premier cas, le courant est dû à la réaction de l'acide nitrique sur le chlorure d'or ; dans le second, à l'action de l'eau régale sur l or, et à celle du chlorure formé sur l'acide nitrique. Les deux réactions donnent donc des effets dans le même sens. Il est donc nécessaire, pour étudier les réactions entre les acides et les métaux, de pouvoir éliminer le dégagement d'électricité dû à la réaction mutuelle des produits formés. On peut y parvenir en opérant de la manière suivante :

On remplit deux capsules d'une dissolution saturée de nitrate de cuivre, très neutre, et on les réunit par une mèche de coton. Dans chacune plonge une lame de cuivre parfaitement décapée et communiquant avec un galvanomètre : on n'observe aucun dégagement d'électricité. On verse alors une goutte d'acide

nitrique dans l'une des capsules, et la lame de cuivre qui plonge dans celle-ci devient aussitôt fortement négative. Dans ce cas on a bien l'effet électrique résultant de l'action de l'acide sur le métal, car le courant produit par la réaction du composé sur la dissolution environnante doit être nul, si la dissolution est saturée.

L'étain et le sulfate d'étain, le fer et le chlorure de fer, l'antimoine, le bismuth et le plomb agissent de même que le cuivre par rapport à leurs dissolutions quand on ajoute quelques gouttes d'acide. Il en est de même du fer et du zinc avec leurs nitrates; le métal attaqué prend l'électricité négative. Mais avec les dissolutions de leurs sulfates ces deux métaux présentent quelquefois des effets inverses. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, le métal devient positif.

Voyons ce qui se passe dans la réaction simultanée d'un ou de plusieurs liquides sur deux métaux. Lorsqu'un métal est attaqué par un liquide qui agit comme acide, le métal rend libre l'électricité négative, et le liquide de l'électricité positive. Si l'on plonge deux métaux différents dans un même liquide actif, on aura un courant électrique dû à la différence des effets produits avec chacun d'eux, puisque l'on a deux courants dirigés en sens contraires. Dès lors, pour obtenir le maximum d'effet il faudra que l'un soit attaqué et que l'autre ne le soit pas.

Citons comme exemples quelques cas intéressants.

Supposons deux capsules remplies de sulfate de zinc, et mises en communication par une mèche d'asbeste; dans l'une plonge une lame de zinc, dans l'autre une lame de cuivre. On obtient un courant électrique et le zinc est négatif, ce qui montre qu'il est plus attaqué que le cuivre par les solutions de sulfate de zinc. Si l'on vient à ajouter quelques gouttes d'acide nitrique ou de nitrate de cuivre dans la capsule où plonge le cuivre et où l'action chimique est la moins forte, le courant, au lieu de diminuer parce que le cuivre est plus attaqué, augmente et se maintient constant pendant quelque temps.

Pour expliquer ce fait, il suffit de tenir compte de la réaction de l'acide nitrique et du nitrate de cuivre sur le sulfate de zinc. Dans cette réaction, la solution de nitrate de cuivre étant positive par rapport à celle du nitrate de zinc, on a un courant dans le même sens que le premier. L'intensité du courant électrique résultant doit donc être augmentée.

Si l'on ajoute la même quantité d'acide nitrique dans l'autre capsule, l'intensité du courant est sensiblement diminuée, ce qui ne peut provenir que de la réaction de l'acide nitrique ou du nitrate de zinc sur le sulfate, réaction qui donne lieu à un courant de sens inverse de celui qui est produit par la réaction du sulfate sur le zinc.

On peut encore mettre en évidence les réactions des dissolutions les unes sur les autres, en prenant une petite boîte en verre ou en bois, divisée en deux compartiments par une cloison poreuse, un diaphragme en baudruche, et en versant dans chacun de ces compartiments des solutions diverses.

On a fait notamment l'expérience suivante :

D'un côté, une lame de zinc plongeant dans une dissolution de sulfate de zinc, de l'autre, une lame de cuivre dans une dissolution de sulfate de cuivre,

les deux dissolutions étant saturées, et l'on a obtenu un courant très énergique. Ces diverses expériences sont dues à M. Becquerel, et l'ont conduit à la découverte des couples à courant constant. La dernière disposition n'est autre que le couple à sulfate de cuivre, aujourd'hui universellement employé. Nous reviendrons plus loin sur l'application qui a été faite de ces principes à la construction des piles électriques.

Nous venons de voir que lorsqu'on plonge deux lames de métal différent dans une solution neutre, acide ou alcaline, la direction et l'intensité du courant dépendent de la conductibilité de la solution, et principalement de l'action exercée par le liquide sur chacune des lames. On peut donc prévoir à priori dans le plus grand nombre des cas, le sens dans lequel sera dirigé le courant électrique.

Par exemple, si l'on prend un couple fer-cuivre plongeant dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, le fer prend l'électricité négative, car il est plus attaqué que le cuivre ; mais si le liquide est une solution de sulfure de potassium, le courant est inverse, parce que le cuivre est plus attaqué que le fer et devient alors négatif.

Une lame d'étain et une lame de cuivre plongées dans une solution acide ou saline donnent naissance à un courant qui va de l'étain au cuivre à travers les dissolutions, comme dans le cas du cuivre et du zinc. Avec l'ammoniaque le courant suit une direction opposée.

En plongeant, comme l'a fait M. de la Rive, dans l'acide nitrique concentré et dans l'acide nitrique étendu, divers couples métalliques, on forme les tableaux suivants, dans lesquels chaque métal est négatif par rapport à celui qui le précède :

Acide nitrique concentré.	Acide nitrique étendu.
Fer oxydé.	Argent.
Argent.	Cuivre.
Mercure.	Fer oxydé.
Plomb.	Fer.
Cuivre	Plomb
Fer.	Mercure.
Zinc.	Étain.
Étain.	Zinc

L'ordre n'est pas le même dans les deux tableaux, car l'acide nitrique, suivant qu'il est concentré ou étendu, attaque diversement les métaux.

Un couple or et cuivre ne donne aucun effet lorsqu'on emploie le mercure comme corps liquide. L'amalgamation est cependant accompagnée d'une manifestation calorifique qui indique une action chimique ; on a pensé que la grande conductibilité du mercure empêchait toute manifestation électrique extérieure au couple. Nous reviendrons du reste, plus loin, sur les particularités que présentent les divers amalgames, au point de vue électro-chimique.

Dégagement d'électricité dans la combustion. — Les actions chimiques ne donnent lieu à un dégagement d'électricité que si les deux corps qui réagissent chimiquement l'un sur l'autre sont conducteurs de l'électricité.

Dans la combustion du soufre et du phosphore par exemple, on n'observe aucune production d'électricité. Il n'en est pas de même de la combustion du charbon. Pour observer les effets produits dans ce cas, on place un cône de charbon verticalement à quelques centimètres au-dessous d'une plaque touchant au plateau inférieur d'un électroscope condensateur, et l'on fait communiquer le charbon avec le sol. Lorsqu'on allume le charbon à sa partie supérieure, une colonne de gaz acide carbonique s'élève et transmet au plateau un excès d'électricité positive. On peut recueillir l'électricité négative du charbon en le posant, comme l'a fait M. Pouillet, sur le plateau supérieur du condensateur, et en activant le feu avec un soufflet pour enlever le gaz chargé d'électricité positive.

M. Matteucci a trouvé que l'on n'observait aucun effet électrique avec le gaz oxygène sec, et a attribué les effets produits à la présence de l'eau ou d'un électrolyte pouvant être décomposé. M. Becquerel pensait au contraire que la cause en était due à la non-conductibilité de l'oxygène sec, qui ne permettait pas de recueillir l'électricité dégagée.

On obtient des effets très marqués avec la combustion du charbon dans le chlorate de potasse fondu, en opérant avec une cuiller de platine.

Quand il s'agit des flammes, on éprouve la plus grande difficulté à recueillir l'électricité due à l'action chimique, parce qu'il faut éliminer les effets thermo-électriques. Un fil de platine plongé dans une flamme alimentée par un courant de gaz hydrogène prend l'électricité positive ou négative, selon que la température est plus ou moins élevée; en mettant la flamme en communication avec le sol par un autre fil de métal, on recueille avec un condensateur l'électricité acquise par le fil qui plonge dans la flamme.

Si l'on met en contact un fil de platine avec la flamme d'une lampe à alcool brûlant dans un vase de cuivre en communication avec le sol, le fil prend un excès d'électricité négative, résultat inverse de celui qu'on aurait obtenu si l'effet était dû uniquement à la combustion.

Les effets que nous venons de décrire ont été étudiés par MM. Pouillet et Grove, qui ne leur attribuent pas une origine thermo-électrique. M. Becquerel, qui avait déjà fait des expériences de ce genre, les a reprises, et a démontré qu'en opérant comme il vient d'être dit on obtenait au contraire des effets thermo-électriques.

L'expérience suivante est à l'abri de cette cause d'erreur, et manifeste le dégagement de l'électricité pendant la combustion. On prend un morceau de charbon bon conducteur, que l'on met en communication avec un galvanomètre, par un fil de platine; on le pose sur un support, de manière que le bout le plus éloigné des points de jonction avec le fil de platine soit en contact avec la flamme et puisse brûler. Si l'on prend ensuite une spirale de platine que l'on plonge en un point quelconque de la flamme, le charbon prend toujours l'électricité négative. Le dégagement d'électricité est d'autant plus considérable que la combustion est plus vive, ce que l'on obtient en activant la combustion avec un chalumeau. Le charbon prend donc l'électricité négative, et l'acide carbonique l'électricité positive.

Courants pyro-électriques. — M. Becquerel, en combinant l'action de la

chaleur à haute température avec les affinités chimiques, a montré que l'on obtenait des courants électriques dont le mode de production est très curieux.

Ces courants sont constants lorsque la température ne varie pas; ils sont produits toutes les fois que des substances métalliques ou autres, conductrices de l'électricité et solides, sont en contact avec le verre ou toute autre substance vitreuse à l'état de fusion ignée, ou ramollie par la chaleur. Le maximum d'effet n'a lieu que lorsque la substance est fondue.

On peut former un couple de ce genre au moyen d'une tige en fer et d'une tige en cuivre introduites dans un tube de verre chauffé jusqu'au ramollissement. Le fer s'oxyde et est négatif. En substituant au fer un cylindre de charbon, on obtient un courant de même sens: le charbon, qui brûle, est négatif.

Les courants pyro-électriques peuvent, comme les autres courants, produire des décompositions chimiques; mais pour avoir une force électromotrice suffisante, on doit employer des dispositions spéciales. (Voy. Becquerel *Éléments d'électro-chimie appliquée aux sciences naturelles et aux arts*, 2e édition.)

Ces expériences permettent de supposer qu'il existe des courants électriques terrestres à la limite de la partie solide et de la partie en fusion du globe, où se trouvent des substances solides conductrices partiellement empâtées dans des silicates fondus.

Effets électriques produits par les gaz adhérents aux métaux. — Phénomènes de polarisation. — Lorsque l'on fait passer un courant électrique à travers de l'eau au moyen de deux lames de platine en communication avec une pile, si l'on intercepte la communication au bout de quelques instants, et que l'on mettre les lames en communication avec un galvanomètre, on constate un courant inverse du premier. Ces courants inverses appelés courants secondaires ont été observés pour la première fois par Gautherot.

On peut donner, de ce phénomène, l'explication suivante :

Quand deux lames de platine plongeant dans une solution saline font partie d'un circuit voltaïque, la surface positive se couvre d'éléments acides et d'oxygène; la surface négative, d'éléments alcalins et d'hydrogène. Les deux lames se trouvent donc dans le même état que si la première avait été mise en contact avec une solution acide et l'autre avec une solution alcaline.

Si l'on met en contact pendant quelque temps les lames avec du gaz hydrogène et du gaz oxygène, puis qu'on les plonge dans l'eau distillée, la lame plongée dans l'hydrogène devient négative. Les deux gaz ont donc donné lieu à des effets analogues à ceux que produirait la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Les lames conservent longtemps cette propriété; pour la leur enlever, même au bout de plusieurs heures, il faut les faire rougir.

L'azote se comporte à l'égard de l'oxygène comme l'hydrogène, et à l'égard de ce dernier il joue le rôle de l'oxygène.

Les lames qui jouissent de cette propriété sont dites polarisées. Nous reviendrons plus loin sur ces effets, et nous montrerons comment M. Grove en a fait usage dans la construction des piles à gaz.

Dégagement d'électricité dans les décompositions chimiques. — Les effets électriques produits dans les décompositions chimiques sont inverses de ceux qui accompagnent les combinaisons. Par exemple, si l'on chauffe sur une lame de platine isolée, communiquant avec un électroscope, de l'oxalate d'argent, ce sel se décompose rapidement en laissant de l'argent sur la lame de platine, qui prend en même temps un excès d'électricité positive.

On peut encore opérer en projetant dans une capsule de platine chauffée au rouge divers liquides ou divers sels, tels que du bicarbonate de soude. Mais dans ces sortes d'expériences il faut avoir égard aux effets de frottement qui peuvent se produire sur les parois de la capsule.

Dégagement d'électricité accompagnant les effets chimiques produits par la lumière. — Les actions chimiques produites par la lumière sont accompagnées d'un développement d'électricité dont l'étude offre un intérêt particulier, parce que ces manifestations permettent de mesurer le travail chimique accompli par la lumière.

M. Edmond Becquerel est le premier qui se soit occupé de cette question, et les résultats de ses premières expériences ont été publiés en 1839 (1). Il avait observé qu'en faisant tomber un faisceau de rayons solaires sur deux liquides superposés avec soin et pouvant agir chimiquement l'un sur l'autre sous l'influence de la lumière, on obtenait un courant électrique accusé par un galvanomètre très sensible dont les extrémités étaient en relation avec deux lames de platine plongeant dans les dissolutions. Le phénomène était complexe, attendu qu'il pouvait provenir de l'action de la lumière sur les lames de platine, et de celle des deux dissolutions l'une sur l'autre. M. Ed. Becquerel a été conduit ainsi à une série d'expériences qui mettent hors de doute le dégagement d'électricité pendant l'action chimique de la lumière.

Pour observer ces effets, on se sert d'une cuve en bois noircie intérieurement et partagée par une membrane en deux compartiments que l'on remplit d'un liquide conducteur dont la nature peut varier. Dans chacun de ces compartiments, plonge une lame de platine ou d'or, chauffée préalablement au rouge et placée horizontalement pour être mieux influencée par les rayons solaires. Chaque compartiment est recouvert d'une planchette mobile formant un écran, que l'on enlève lorsqu'on veut opérer.

Quand les compartiments renferment une solution alcaline, la lame exposée à la lumière prend l'électricité négative. Le contraire a lieu pour une solution acide. Les effets ne sont pas dus à un phénomène calorifique, car on a disposé l'expérience de façon à faire agir sur les lames les divers rayons du spectre solaire, et l'on a reconnu que l'action était presque nulle avec les rayons rouges qui produiraient les effets calorifiques les plus intenses, et qu'au contraire les effets électriques etaient les plus marqués dans les rayons violets et ultra-violets. Ce sont également ces rayons qui donnent lieu aux réductions chimiques utilisées en photographie.

Quand les lames d'or ou de platine ont été parfaitement décapées et

(1) E. Becquerel, *La Lumière*, t. II, p. 121.

chauffées à plusieurs reprises, les effets sont considérablement diminués. Il pourrait se faire que, dans les circonstances qui viennent d'être citées, les effets fussent dus à des corpuscules de matières organiques adhérents aux lames et qui sous l'influence de la lumière se combinent à l'oxygène.

Lorsque les lames métalliques inaltérables se trouvent recouvertes de composés altérables à la lumière, les effets peuvent devenir très énergiques. Les composés d'argent, chlorure, bromure et iodure, se prêtent très bien à cette étude.

Le chlorure d'argent exposé à la lumière perd du chlore et se change en sous-chlorure. Ce composé est conducteur de l'électricité lorsqu'il est en couche très mince, et l'on peut manifester les effets électriques qui accompagnent la décomposition chimique. On étend sur une lame de platine plongée dans l'eau, du chlorure d'argent nouvellement préparé par précipitation. Dès que cette lame est exposée à la lumière, le chlorure noircit et la lame devient positive. Si l'on opérait avec une lame d'argent, le chlore qui provient de la décomposition attaquerait ce métal et donnerait lieu à un courant électrique de sens inverse à celui qu'on veut étudier.

Des lames d'or substituées au platine produisent les mêmes effets. Si l'on veut éviter tout contact entre le chlorure d'argent et le platine, on peut interposer entre le chlorure et la lame une feuille de papier non collé. Le courant obtenu est alors plus faible, mais de même sens que sans l'interposition du papier.

Le bromure d'argent, qui se décompose plus rapidement à la lumière, donne un courant plus intense que le chlorure. M. E. Becquerel a étudié également les effets obtenus avec les composés préparés directement sur les lames métalliques, par l'action de ces corps : l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode.

Des lames de laiton plongées dans l'eau légèrement acidulée ont donné à la lumière des effets assez faibles, dus sans doute à une action de la lumière sur des composés du cuivre adhérents aux lames.

En recouvrant celles-ci d'oxyde ou de protochlorure de cuivre obtenus par voie électro-chimique sur les lames elles-mêmes, les effets ont été plus considérables et ont présenté un maximum pour les rayons verts qui correspondent à la partie la plus active du spectre sur ces substances. Avec des lames d'argent les effets ont été bien plus énergiques et plus réguliers. On a observé des changements dans la direction des courants électriques, suivant la nature ou l'épaisseur de la couche impressionnable. Ainsi, avec une couche mince d'iode, sous l'influence lumineuse, la lame devient positive. Elle devient négative avec une couche épaisse, ce qui montre que, dans ce cas, l'iode a attaqué l'argent sous l'influence de la lumière.

Une lame d'argent exposée aux vapeurs du brome est également devenue négative sous l'action de la lumière.

Actinomètre électro-chimique. — M. E. Becquerel, en se fondant sur ces propriétés, a construit un appareil qu'il a appelé *actinomètre électro-chimique*, et qui permet de mesurer au moyen des courants électriques dégagés, les

phénomènes chimiques produits par la lumière, et l'activité photo-chimique des divers rayons lumineux sur les corps soumis à l'expérience.

L'appareil se compose essentiellement de deux lames impressionnables identiques, placées verticalement dans une cuve remplie d'eau très légèrement acidulée. Un écran muni d'une fente étroite permet de n'impressionner qu'une partie seulement d'une seule des deux lames. L'intensité du courant électrique produit est mesurée par un galvanomètre convenablement disposé. On peut faire usage des divers composés dont il a été question plus haut, mais la substance qui a présenté les effets les plus remarquables est un sous-chlorure d'argent violet découvert par M. E. Becquerel et qui jouit de la propriété de reproduire les impressions lumineuses avec la couleur des rayons actifs. Cette substance est sensible entre les mêmes limites que la rétine et permet ainsi la photographie des couleurs. Malheureusement, les impressions colorées, très stables à l'obscurité, finissent par s'altérer à la lumière. Nous renvoyons pour plus de détails à l'ouvrage de *La lumière* (t. II, p. 131 et suiv., 209 et suiv.). Nous rappellerons ici seulement que si l'on fait agir sur l'appareil une source lumineuse de composition et d'intensité constantes, le courant électrique obtenu reste constant pendant des heures entières.

Ce fait, au point de vue qui nous occupe, est des plus importants, en ce qu'il montre bien l'étroite dépendance qui existe entre l'intensité du courant électrique observé et le travail chimique qui lui donne naissance.

Ajoutons encore que l'actinomètre électro-chimique, avec le sous-chlorure d'argent violet, peut servir de photomètre.

CHAPITRE II

DES PILES ÉLECTRIQUES

La pile électrique telle que la disposait Volta, était composée d'un certain nombre de couples formés chacun d'un disque de cuivre et d'un disque de zinc soudés par l'une de leurs faces, puis empilés l'un au-dessus de l'autre en séparant le disque de zinc, du cuivre de l'autre couple, par une rondelle de drap imbibée d'eau salée.

Volta, pour expliquer les effets qu'il obtenait avec cet instrument, admit que le zinc dans son contact avec le cuivre prend l'électricité positive et donne à ce dernier l'électricité négative, quelle que soit la charge primitive commune aux deux métaux; de sorte que dans une pile les différences de tension entre les disques successifs s'ajoutent si la rondelle d'eau salée peut être considérée comme un simple conducteur. Lorsque la pile est isolée, on constate aux extrémités une différence de potentiel proportionnelle au nombre des couples. Nous discuterons plus loin cette théorie, qui a donné lieu à de longs débats. En nous plaçant au seul point de vue des actions chimiques produites, comme nous l'avons fait dans tout ce travail, on voit que la rondelle humide est imbibée d'un liquide qui attaque inégalement le zinc et le cuivre, et que l'on doit avoir dans ces circonstances un courant électrique allant du zinc au cuivre à travers la pile.

A sa première disposition Volta substitua la pile à couronne de tasses, et peu après l'on construisit les piles à auges et les piles à la Wollaston, qui fonctionnent avec de l'eau acidulée. Nous n'insisterons pas sur ces appareils.

Lorsqu'on fait usage de ces piles, on observe qu'au moment où l'on ferme le circuit il se produit un dégagement d'électricité qui peut être d'abord très énergique; puis le courant s'affaiblit rapidement, et finit par s'annuler au bout de quelque temps.

M. Becquerel a été le premier qui reconnut la véritable cause de cet affaiblissement. En annulant cette cause perturbatrice, il put construire des couples à courant constant, les seuls qui ont permis et l'étude des lois des courants électriques, et quelques-unes des plus belles applications de l'électricité. Dans un mémoire publié en 1829 (1), il s'exprime ainsi :

« La pile porte avec elle la cause des diminutions qu'éprouve continuellement l'intensité du courant électrique, car dès l'instant qu'elle fonctionne il s'opère des décompositions et des transports de substances qui polarisent les plaques de manière à produire un courant en sens inverse du premier. L'art consiste à

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 2e série, t. XLI, 1829, p. 23 et 24.

dissoudre ces dépôts à mesure qu'ils se forment, avec des liquides convenablement placés....»

Après avoir décrit les effets que l'ou obtient avec les vases cloisonnés dont nous avons parlé plus haut (p. 6), il ajoute :

« Le maximum d'intensité s'obtient sensiblement quand le cuivre plonge dans une dissolution de nitrate de cuivre et le zinc dans une dissolution de nitrate de zinc....» — « Une pile construite suivant les principes que je viens de faire connaître, c'est-à-dire dans laquelle chaque métal plonge dans une case particulière qui renferme un liquide convenable, cette pile, dis-je, réunit toutes les conditions les plus favorables puisqu'on évite ainsi les causes qui peuvent nuire aux effets électriques.... »

Pile à sulfate de cuivre. — A l'époque où M. Becquerel construisit la première pile à sulfate de cuivre, d'après les principes que nous venons d'exposer, il s'en servit spécialement pour ses recherches sur les composés insolubles cristallisés, et lui donna entre autres les formes suivantes :

Un tube en U contient au fond un peu d'argile humide servant de diaphragme; l'une des branches renferme une dissolution saturée de sulfate de cuivre, l'autre une dissolution saturée de sulfate de zinc ; une lame de cuivre plonge dans le sulfate de cuivre, une lame de zinc dans le sulfate de zinc. Il a employé encore une caisse rectangulaire séparée en deux compartiments par une cloison plane en baudruche; d'un côté une lame de cuivre plonge dans du sulfate de cuivre, de l'autre une lame de zinc dans du sulfate de zinc.

Depuis cette époque on a beaucoup varié la forme de ces appareils, en substituant à la dissolution de sulfate de zinc, soit de l'eau salée, soit de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. La forme généralement adoptée aujourd'hui est la suivante :

Dans un vase cylindrique en grès ou en verre, qui contient l'eau acidulée ou la dissolution de sulfate de zinc, plonge une lame de zinc courbée en forme de cylindre. Au centre de celui-ci plonge un vase poreux cylindrique contenant une dissolution saturée de sulfate de cuivre dans laquelle plonge également une lame de cuivre. Des cristaux de sulfate de cuivre en réserve soit au fond du vase poreux, soit dans un petit ballon renversé, servent à maintenir la concentration de la dissolution.

La pile à sulfate de cuivre est celle dont l'intensité est le plus régulièrement constante; elle a été construite, comme nous venons de le dire, en 1829, par M. Becquerel ; mais alors l'usage des piles électriques était peu répandu. Sept ans plus tard, M. Daniell donna à cette pile une disposition un peu différente, dont il ne reste rien dans la forme adoptée aujourd'hui ; il en répandit un grand nombre sous son nom, que quelques personnes ont continué à conserver improprement à la pile à sulfate de cuivre.

Couple à oxygène. — Un autre couple imaginé également par M. Becquerel est le suivant :

Dans un petit bocal en verre fermé par un bouchon et contenant de l'acide nitrique concentré, plonge une tube en verre fermé à sa partie inférieure par

un morceau de vessie. On verse dans le tube une dissolution concentrée de potasse caustique, et l'on fait plonger dans chaque dissolution une lame de platine munie d'un fil du même métal. Lorsque l'on réunit les deux fils, il se manifeste un courant électrique énergique ; la lame plongée dans la potasse prend l'électricité négative.

Pendant que l'appareil fonctionne, l'eau est décomposée ; l'hydrogène se rend sur la lame qui plonge dans l'acide, et donne naissance à de l'acide hypoazotique, tandis que l'oxygène se dégage sur la lame de platine qui plonge dans la potasse, ce qui a fait donner à ce couple le nom de pile à oxygène.

Pour avoir un appareil qui fonctionne pendant longtemps, on peut employer une autre disposition : L'acide azotique et les dissolutions de potasse sont dans deux bocaux séparés, réunis à leur partie supérieure par un tube rempli d'eau salée. Les extrémités coudées de ce tube sont en platine et sont fermées par des petites lames de platine percées de trous. Une petite quantité d'argile retenue par ces lames sert de diaphragme poreux entre les diverses dissolutions. En réunissant par des fils de platine les extrémités en platine qui plongent dans chaque bocal, on obtient un courant provenant de la réaction de l'acide sur l'eau, d'une part, et de la réaction de l'eau sur la potasse, d'autre part. La lame plongée dans la potasse prend l'électricité négative. La lame qui plonge dans l'acide est dépolarisée par la réaction chimique qui s'exerce entre l'hydrogène naissant et l'acide nitrique.

Couple à acide azotique. — Le couple qui précède a servi de type au suivant qui a été imaginé en 1839 par M. Grove. Ce couple consistait à employer, d'une part, une lame de zinc plongeant dans l'eau acidulée; d'autre part, une lame de platine plongeant dans de l'acide azotique, les deux liquides étant séparés par un diaphragme poreux. L'hydrogène qui provient de la décomposition de l'eau est absorbé par l'acide azotique.

M. Grove avait fait divers essais pour remplacer le platine par du graphite; l'emploi du charbon fut réalisé par M. Bunsen.

Tel qu'on le construit aujourd'hui, le couple à acide nitrique est formé de vases tout à fait semblables à ceux qui ont été décrits pour les piles à sulfate de cuivre. Une lame cylindrique de zinc plonge dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et dans le vase poreux qui contient de l'acide azotique plonge un gros prisme de charbon de cornue qui sert de conducteur inaltérable.

Ce couple ne donne pas un courant rigoureusement constant; l'intensité du courant électrique qu'il fournit augmente d'abord pendant quelque temps après qu'il a été chargé, puis diminue ensuite graduellement. L'augmentation d'intensité tient d'abord à l'élévation de température des liquides, puis l'affaiblissement progressif des acides donne lieu au décroissement régulier de l'intensité du courant électrique.

Nous comparerons plus loin les effets qui sont produits par ce couple et par le couple à sulfate de cuivre.

On a proposé divers autres composés pour former des couples à courants plus ou moins constants. Nous reviendrons sur ces couples en traitant de leur force électromotrice. Ceux dont l'usage est le plus répandu sont les couples à sulfate de cuivre et à acide azotique.

Zinc amalgamé. — Dans tous ces couples, au lieu de zinc ordinaire, on se sert de zinc préalablement amalgamé.

H. Davy a observé, en 1827, que le zinc amalgamé est peu attaqué par l'eau acidulée d'acide sulfurique, et qu'il est positif par rapport au zinc pur. M. Kempt est le premier qui en ait fait usage dans les piles voltaïques. L'emploi de cet amalgame offre plusieurs avantages : la force électro-motrice de l'amalgame est de 2 à 4 centièmes plus forte que celle du zinc pur. En outre, lorsque le circuit n'est pas fermé, le zinc amalgamé est à peine attaqué alors que le zinc ordinaire se ronge très vite en donnant de l'hydrogène.

Cette altération du zinc non amalgamé semble due aux impuretés qu'il contient et qui forment avec le zinc autant de petits éléments de pile qui décomposent l'eau et rongent le zinc. Avec le zinc amalgamé on devrait donc utiliser pour la production du courant électrique la totalité du zinc dissous, mais on a reconnu cependant que le zinc amalgamé était encore très faiblement altéré sans que le courant soit fermé.

Nous indiquerons plus loin les particularités intéressantes que présentent les forces électromotrices des amalgames des divers métaux.

CHAPITRE III

DES FORCES ÉLECTROMOTRICES ACCOMPAGNANT LES RÉACTIONS CHIMIQUES.

L'intensité d'un courant électrique qui parcourt un conducteur est fonction de deux éléments distincts :

1° La différence de potentiel entre les extrémités de ce conducteur;

2° La *résistance* de ce conducteur : et l'on entend par ce mot une fonction de la longueur, de la section, de la température et de la nature même du conducteur.

L'intensité du courant est proportionnelle à la différence de potentiel et en raison inverse de la résistance.

Nous avons énuméré plus haut un grand nombre de cas dans lesquels deux corps peuvent prendre une différence de potentiel et donner lieu à des effets électriques. Lorque ceux-ci se manifestent sous forme d'un courant continu, l'appareil qui leur a donné naissance prend le nom de *pile*, et la cause par laquelle les éléments en contact dans la pile prennent une différence de potentiel est aussi la cause du dégagement de l'électricité. On lui donne le nom de *force électromotrice.*

Le siège de la force électromotrice dans les piles hydro-électriques que nous venons de décrire a été l'objet de longues discussions. Volta, et après lui un certain nombre de physiciens, ont pensé que le siège de la force électromotrice était le contact même des métaux hétérogènes, par exemple le contact du zinc et du cuivre, dans les couples cités plus haut. En effet, lorsque l'on met ces métaux en contact dans certaines conditions, et qu'on les sépare, on les trouve chargés d'une petite quantité d'électricité. Nous reviendrons sur cette question, et nous commencerons par montrer que les forces électromotrices, dans les divers cas énumérés plus haut, c'est-à-dire chaque fois qu'il y a une action chimique, donnent une mesure du travail chimique qui s'accomplit; on verra du reste plus loin que sur tous les points du parcours d'un courant électrique les décompositions et les combinaisons chimiques sont équivalentes.

Mesure des forces électromotrices. — Les méthodes dont nous allons parler permettent de comparer entre elles les forces électromotrices. Pour ramener les mesures aux unités aujourd'hui adoptées par beaucoup de physiciens, nous rappellerons que l'unité de force électromotrice, proposée par l'Association britannique, est le volt.

1 volt équivaut, d'après M. W. Thomson, à 0,9268 de la force électromotrice de la *pile à sulfate de cuivre.*

Il existe un grand nombre de méthodes pour mesurer les forces électromotrices, parmi celles-ci nous en citerons quelques-unes à titre d'exemples.

On peut d'abord déterminer les différences de potentiel à l'état statique, le circuit étant ouvert, et faire usage d'électromètres, par exemple l'électromètre de M. Thomson ou celui de M. Lippmann, qui est très propre à mettre en évidence les forces électromotrices très faibles.

Lorsque l'on étudie le dégagement continu d'électricité sous forme de courant on peut opérer comme il suit : supposons que l'on introduise dans le circuit d'un couple à étudier une résistance très grande telle que toutes les autres résistances de circuit soient négligeables par rapport à celle-ci ; quel que soit le couple étudié, la résistance totale peut être considérée comme constante et les intensités des courants donnés dans ces conditions avec les différents couples seront proportionnelles à leur force électromotrice.

Cette méthode a été proposée par M. Fechner. M. Ed. Becquerel a employé une méthode analogue en faisant usage d'une balance électro-magnétique, dans laquelle chaque bobine avait une résistance considérable.

Une autre méthode consiste à annuler le courant du couple à étudier par une force électromotrice inverse, variable, et susceptible d'être mesurée. Lorsque le courant électrique est annulé, la somme des forces électromotrices du circuit est nulle, et cette condition permet d'en déduire immédiatement la valeur de la force électromotrice inconnue, rapportée aux forces électromotrices auxiliaires dont on a fait usage.

M. Poggendorf employait comme couple étalon un couple à acide nitrique, et plaçait le couple à étudier dans un circuit dérivé. Par une combinaison convenable des résistances il arrivait à annuler le courant dérivé, et ramenait les comparaisons des forces électromotrices à des mesures de résistances. L'exposé de cette méthode nous entraînerait un peu trop loin en dehors des limites que nous nous sommes tracées.

Il est plus simple et plus exact d'opérer par *opposition*. Dans un circuit unique, comprenant le couple à étudier et un galvanomètre, on oppose à ce couple un certain nombre de couples dont la force électromotrice est très faible, et on en augmente le nombre jusqu'à ce que le courant soit annulé. Le nombre de couples introduits mesure alors à une unité près le rapport de la force électromotrice du couple étudié à celle du petit couple qui sert d'unité. Cette méthode a été employée pour la première fois par M. Jules Regnauld. Pour ces comparaisons on peut se servir de piles thermo-électriques ou de petites piles hydro-électriques à faible force électromotrice, telles que celle qui est formée de zinc, zinc amalgamé et sulfate de zinc ; mais ces couples se polarisent toujours. Dans ses dernières recherches, M. Becquerel a fait usage d'une pile thermo-électrique dont chaque élément était formé d'un fil de maillechort et d'un fil de fer étamé ; la pile se composait de 106 éléments, dont une extrémité était maintenue dans la glace à 0° et l'autre à 100°. La force électromotrice dans chaque élément avait été trouvée préalablement égale à 0,00160 de celle d'une pile à sulfate de cuivre. L'appareil était complété par une petite pile hydro-électrique, zinc, sulfate de zinc, sulfate de cadmium et cadmium, dont la force électro-motrice équivalait à 202 éléments thermo-électriques.

Cette méthode n'est précise qu'à la condition d'avoir des couples thermo-électriques tous identiques l'un à l'autre. On a vérifié qu'avec la pile thermo-électrique décrite plus haut cette condition était remplie.

Dans ces déterminations il faut avoir égard au phénomène dont nous avons parlé déjà à plusieurs reprises, la *polarisation des électrodes*. Lorsque les couples employés sont à courants constants, la dépolarisation se fait par le jeu même des réactions chimiques ; mais lorsqu'on se propose d'étudier les réactions chimiques entre deux liquides par exemple, ou entre des métaux et des liquides, on ne peut s'affranchir la plupart du temps des phénomènes de polarisation.

Sans insister sur les précautions à prendre dans tous les cas, nous donnerons seulement un exemple. Dans un travail que nous analyserons plus loin, on opérait ainsi : Les électrodes plongées dans les liquides étaient des lames d'or ou de platine ; on commençait par les dépolariser avec soin en les lavant et les chauffant ; on les plongeait quelque temps dans des dissolutions identiques à celles qui étaient en expérience, puis enfin on fermait le circuit en les plongeant dans ces dernières : on obtenait un courant électrique. C'était une première indication pour les opérations successives. On opposait alors dans le circuit un nombre de couples thermo-électriques que l'on estimait convenable, on dépolarisait de nouveau les lames comme précédemment, et l'on recommençait l'expérience : au bout de trois à quatre essais, on arrivait à opposer au couple étudié le nombre de couples thermo-électriques qui lui faisait équilibre, et à n'avoir plus de courant électrique lorsque les lames dépolarisées étaient plongées dans les dissolutions. L'addition d'un couple thermo-électrique déterminait un courant en sens inverse du premier. En opérant ainsi, cette méthode est très précise ; elle a en outre l'avantage d'être indépendante des variations de résistance des conducteurs.

Les méthodes fondées sur les phénomènes électro-statiques sont exemptes des perturbations que peut apporter la polarisation des électrodes, puisque le circuit n'est pas fermé ; mais chacune d'elles présente des causes d'erreur qui limitent la précision des résultats. Ces considérations avaient engagé M. Becquerel à employer la méthode précédemment exposée comme lui paraissant plus sûre.

Les nombres que nous donnons ci-après ont été obtenus par M. E. Becquerel au moyen d'une balance électro-magnétique. Les bobines avaient une résistance de 312 kilomètres de fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre, et les intensités du courant pouvaient être considérées comme proportionnelles aux forces électromotrices, à la condition que la température des conducteurs fût invariable. Comme dans l'exemple cité plus haut on faisait plusieurs déterminations successives en dépolarisant chaque fois les lames servant d'électrodes.

Polarisation des électrodes. — On peut mesurer les forces électromotrices inverses développées par le phénomène de la polarisation des électrodes, et pour cela il suffit d'introduire dans le circuit d'un couple dont la force électromotrice est connue, un voltamètre contenant les substances que l'on se propose d'étudier.

M. E. Becquerel a reconnu que les effets de polarisation sur le platine et sur l'or, par l'hydrogène, étaient plus constants que ceux qui résultent de la polari-

sation par l'oxygène. Ces effets dépendent de la grandeur des lames et de la nature du liquide employé. Les résultats suivants montrent comment varie le courant secondaire en introduisant dans le circuit d'une série d'éléments à acide nitrique, un voltamètre à fils de platine et à eau acidulée.

Les nombres sont exprimés en milligrammes et représentent les poids qui dans la balance électro-magnétique mesurent les intensités.

NOMBRE DES COUPLES DE LA PILE.	FORCE ÉLECTRO-MOTRICE		
	DES COUPLES SEULS.	DES COUPLES PLUS LE VOLTAMÈTRE.	DU VOLTAMÈTRE.
1	98	à peine 1 mill.	»
2	19825	45,50	152,75
3	299,10	135,75	163,35
4	401,50	266,00	175,50
6	600,00	411,00	189,08
8	793,00	595,50	197,50
10	983,00	783,50	199,50

Les nombres de la quatrième colonne, qui sont les différences des nombres de la deuxième et de la troisième, donnent les effets du courant secondaire dû à la polarisation des lames du voltamètre par l'oxygène et l'hydrogène. On voit que la force électromotrice produite augmente graduellement avec la tension de l'électricité ; mais à partir de sept à huit couples la variation est faible. La force électromotrice ainsi obtenue est sensiblement égale à celle de deux couples à acide azotique.

Dans les couples simples on ne doit considérer que la force électromotrice inverse due à l'hydrogène ; aussi peut-on se borner à placer dans le circuit un appareil à eau acidulée ayant pour électrode positive une lame de zinc, et pour électrode négative une lame de platine. L'expérience a montré que l'action du couple simple était environ 39,45. Comme l'action exercée sur le zinc par l'eau acidulée par l'acide sulfurique est égale à 78,75, il en résulte que l'effet de polarisation dû à l'hydrogène est 39,30. L'action de la polarisation du platine dans un couple simple zinc-platine tend donc à réduire la force électromotrice à la moitié de sa valeur.

En soumettant à l'expérience d'autres lames de même grandeur dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au dixième, on a eu avec le courant d'une pile de 10 éléments à acide nitrique les résultats suivants :

MÉTAUX.	FORCES ÉLECTRO-MOTRICES.			
	Action des couples simples formés par les différents métaux associés au zinc amalgamé après polarisation.	Force électromotrice des différents métaux dans l'eau acidulée.	Force électromotrice de la lame négative des couples augmentée de l'effet dû à la polarisation de l'hydrogène	Effets dus à la polarisation des lames par l'hydrogène.
Or	29,87	»	48,88	48,88
Platine	35,37	»	43,38	43,38
Argent	28,50	10,50	50,25	39,75
Mercure	17,50	21,50	61,25	39,75
Cuivre	24,50	27,06	54,50	27,30
Zinc amalgamé	— 2,00	78,75	80,75	2,00
Zinc pur	2,00	77,00	76.75	— 1,75

Les nombres de la quatrième colonne ont été obtenus en retranchant ceux de la deuxième de 78,75 représentant la force électromotrice du zinc amalgamé, ou celle du couple zinc-platine avant toute polarisation. Les nombres de la cinquième colonne sont les différences de ceux de la quatrième et de la troisième.

On voit que la polarisation de l'or par l'hydrogène est plus forte que celle du platine. Le nombre négatif trouvé pour le zinc montre que ce métal est moins attaqué quand il est placé au pôle négatif d'un couple. Le palladium a conduit à des résultats un peu plus faibles que le platine, environ 30,70 pour l'hydrogène. La polarisation du palladium et du platine par l'oxygène a donné des effets variables qui augmentent avec l'intensité du courant.

Ces déterminations s'appliquent à l'effet dû à la polarisation pendant le passage du courant, et peuvent servir à mesurer l'intensité du courant inverse qui résulte des phénomènes de polarisation.

Piles secondaires. — Les courants inverses produits par la polarisation des électrodes portent le nom de *courants secondaires.* Les premiers effets de ce genre ont été observés par Gautherot, peu après la découverte de la pile par Volta. Ritter, le premier, construisit une *pile secondaire* en chargeant au moyen d'un courant électrique, une pile de pièces d'or séparées par des rondelles de drap imbibées d'une solution saline. Il varia ensuite ses expériences en employant divers métaux.

Le couple secondaire qui présente les effets les plus énergiques est celui qui a été construit par M. G. Planté. Ce couple est intéressant, autant par le parti qu'en a tiré M. Planté que par la force électromotrice très considérable qu'il présente.

Il se compose de deux lames de plomb, plongeant dans de l'eau acidulée. Lorsque l'on fait passer dans un tel couple le courant d'une pile extérieure, la lame positive se recouvre de peroxyde de plomb, et la lame négative d'hydrogène.

M. E. Becquerel a déterminé avec la balance électro-magnétique la force

électromotrice de polarisation d'un voltamètre à fils de plomb, avec de l'eau acidulée au dixième par l'acide sulfurique. On faisait passer le courant d'une pile à acide nitrique, et l'on a obtenu les résultats suivants :

NOMBRE DES COUPLES DE LA PILE SEULE.	FORCE ÉLECTROMOTRICE		
	DE LA PILE SEULE.	DE LA PILE PLUS LE VOLTAMÈTRE A FILS DE PLOMB.	DE LA POLARISATION SUR LES FILS DE PLOMB
	mill.		
1	95,75	77?	18,7
2	191,0	82?	109 5
4	379,0	262	117
8	760,0	626	134
10	946.0	812	134

Avec un ou deux couples, la polarisation a été très lente, et l'action a été mesurée un quart d'heure après l'introduction du voltamètre dans le circuit. Avec un nombre d'éléments supérieur à 4, l'action a été constamment égale à 134, le couple à acide nitrique donnant 95,75.

La force électromotrice du couple secondaire est donc 1,41 de celle du couple à acide nitrique ; ce qui explique comment un seul couple à acide nitrique, et encore moins un seul des autres couples en usage, ne peut charger un couple secondaire. Mais il suffit de deux couples à acide azotique pour vaincre la force électromotrice de polarisation et charger un couple secondaire à lames de plomb.

M. Planté, après avoir essayé diverses dispositions, a définitivement formé sa pile de deux lames de plomb, séparées par des bandes étroites de caoutchouc, et enroulées en spirale de manière à présenter une très grande surface sous un petit volume. L'ensemble des deux lames plonge dans un vase cylindrique en verre contenant de l'eau acidulée au dixième.

Pour charger un de ces couples, il faut deux éléments à acide nitrique ou trois éléments à sulfate de cuivre, associés en tension. Si l'on chargeait ainsi chaque élément, il n'y aurait aucun avantage pratique, car pour charger une batterie de plusieurs éléments secondaires, il faudrait un nombre double d'éléments à acide azotique. Mais on peut charger un nombre d'éléments secondaires quelconques au moyen de deux éléments à acide azotique par l'artifice suivant :

On dispose tous les couples secondaires en *quantité*, c'est-à-dire de manière que toutes les lames positives communiquent ensemble et toutes les lames négatives de même. On a ainsi le même effet qu'avec un seul couple d'une surface considérable, et l'ensemble se charge lentement au moyen des deux éléments à acide azotique associés en tension, dont la force électromotrice est supérieure à celle du système.

Lorsqu'on veut décharger la batterie, au moyen d'un commutateur, on

associe les couples secondaires *en tension:* les forces électromotrices de chaque couple s'ajoutent alors, et la même quantité d'électricité qui s'est accumulée dans la batterie à un potentiel relativement faible se trouve mise en jeu à un potentiel très élevé, dépendant du nombre des couples.

On peut produire ainsi avec l'électricité donnée par les deux couples à acide nitrique des effets de tension très énergiques. M. Planté a chargé ainsi une batterie de 800 éléments secondaires, qui lui ont permis d'observer des phénomènes nouveaux très remarquables dans le détail desquels nous ne pouvons entrer ici.

Pile à gaz de Grove. — Un des appareils les plus intéressants au point de vue qui nous occupe est sans contredit la pile à gaz de Grove.

Nous avons vu que deux lames polarisées, c'est-à-dire recouvertes l'une de l'oxygène, l'autre de l'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau, donnent lieu, quand on les réunit à un courant. M. Matteucci a observé que l'on pourrait obtenir les mêmes effets en maintenant pendant quelque temps des lames de platine dans ces gaz, puis en plongeant celles-ci dans l'eau acidulée. M. Grove a été plus loin : il découvrit que si l'on a deux éprouvettes renversées sur de l'eau acidulée, l'une contenant de l'oxygène et l'autre de l'hydrogène, si ces éprouvettes contiennent une lame de platine allant jusqu'à la partie supérieure et communiquent ensuite avec un fil conducteur, on obtient un courant électrique en réunissant les fils de chaque éprouvette, et en même temps l'eau monte dans celles-ci, indiquant qu'il disparaît un volume d'hydrogène double de celui de l'oxygène.

Le moyen le plus commode d'obtenir les gaz est de se servir d'une pile auxiliaire et de décomposer l'eau. Mais les effets sont indépendants du mode de préparation des gaz.

La force électromotrice de ce couple, où la formation de l'eau accompagne le dégagement d'électricité, est au plus égale à la force électromotrice de polarisation d'un voltamètre à eau acidulée, et un seul couple ne peut décomposer l'eau ; mais en associant plusieurs couples, on effectue cette décomposition et l'on observe alors qu'il disparaît, dans *chaque* couple, des quantités d'hydrogène et d'oxygène égales à celles qui se dégagent dans le voltamètre. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène, qui est général pour toutes les décompositions chimiques.

Cet appareil des plus remarquables réalise donc à la fois la synthèse et l'analyse de l'eau.

M. Grove a remplacé l'oxygène et l'hydrogène par des gaz qui ont de l'affinité l'un pour l'autre, et a substitué à l'un des gaz un liquide pouvant agir chimiquement sur le gaz qu'il conservait ; il a obtenu ainsi des effets analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Le chlore et l'hydrogène notamment donnent un effet très énergique.

Action de l'hydrogène sur le chlorure d'or. — M. E. Becquerel a découvert le fait suivant, qui semble se rattacher aux phénomènes dont nous venons de parler.

LIQUIDES DU COUPLE.	DISPOSITION DU COUPLE.	LAME MÉTALLIQUE A L'EXTÉRIEUR DU DIAPHRAGME.	LAME MÉTALLIQUE A L'INTÉRIEUR DU DIAPHRAGME.	FORCE ÉLECTRO-MOTRICE.
Eau acidulée . . . . . . Sulfate de cuivre	A l'extérieur du diaphragme, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. . A l'intérieur, eau saturée de sulfate de cuivre	Platine +	Platine —	mill. — 5,50
Eau acidulée . . . . . . Eau oxygénée.	A l'extérieur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. . . . . A l'intérieur, eau acidulée à 12 vol. avec léger excès d'acide sulfurique et peut-être d'acide chlorhydrique	Platine —	Platine +	+ 7,50
Eau acidulée . . . . . . Chlorure de platine . . .	A l'extérieur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. . . . . A l'intérieur, dissolution saturée de chlorure de platine neutre	Platine —	Platine +	+ 7,55
Eau acidulée . . . . . . Acide azotique	A l'extérieur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. . . . . A l'intérieur, acide azotique ordinaire à 36° de l'examètre de Beaumé . .	Platine —	Platine +	Variable de 19,25 à 21 suivant la temp. ambiante.
Eau acidulée . . . . . . Acide chromique	A l'extérieur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. . . . . A l'intérieur, dissolution d'acide chromique, eau 1, acide 1	Platine —	Platine +	+ 27,80
Eau acidulée . . . . . . Eau chlorée	A l'extérieur, eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. . . . . A l'intérieur, eau chlorée saturée à 14° de température	Platine —	Platine +	+ 47,00
Protosulfate de fer. . . . Eau chlorée	A l'extérieur, dissolution de protosulfate de fer . . . . A l'extérieur, eau chlorée saturée	Platine —	Platine +	+ 47,00
Acide chlorhydrique. . . Acide azotique	A l'extérieur, acide chlorhydrique pur et concentré . . . . A l'intérieur, acide azotique pur et concentré	Platine —	Platine +	+ 52,50
Dissolution de potasse. . Acide azotique	A l'extérieur, dissolution de potasse caustique (eau 400, potasse 100) . . A l'intérieur, acide azotique ordinaire	Platine — Or — Argent — Charbon —	Platine + Or + Argent + Charbon +	55,50 44.50 44.50 60,00
Persulfure de potassium. . Acide azotique	A l'extérieur, dissolution de persulfure de potassium, eau 5, sulfure 1. . A l'intérieur, acide azotique ordinaire	Platine —	Platine +	72,50

On remplit d'hydrogène une petite éprouvette renversée sur une dissolution de chlorure d'or, et l'on introduit un fil de platine qui plonge dans le liquide et dans le gaz. L'hydrogène disparaît peu à peu, et de l'or se dépose sur le fil de platine. Lorsque le fil de platine ne plonge pas dans l'hydrogène on n'observe aucun effet.

ACTIONS DES DISSOLUTIONS LES UNES SUR LES AUTRES.

En employant la méthode expérimentale décrite plus haut, on a déterminé les forces électromotrices qui accompagnent les réactions de deux dissolutions l'une sur l'autre. On place à cet effet dans un vase cylindrique un diaphragme poreux cylindrique de même hauteur dans l'intérieur duquel on verse un liquide actif, et à l'extérieur l'autre liquide. On prend pour électrodes des lames aussi inaltérables que possible, d'or ou de platine ; au moyen des précautions indiquées plus haut, on peut se mettre à l'abri des effets de polarisation sur les lames.

On obtient ainsi les résultats indiqués dans le tableau ci-contre (p. 24) :

Ces résultats montrent, sauf pour le premier couple, que les liquides tels que l'eau acidulée, la potasse, etc., prennent l'électricité négative. Avec le sulfate de cuivre, l'effet électrique est inverse.

Dans le couple à acide nitrique et potasse (pile à oxygène), l'action varie avec la nature de l'électrode plongée dans la potasse. Avec l'or et l'argent, qui ne sont pas attaqués par cette base, l'effet est représenté par 44,3, alors que le platine donne 55,5. Ce dernier métal se comporte comme légèrement attaqué par la dissolution de potasse.

Le couple sulfure de potassium et acide azotique offre un exemple remarquable dans lequel la nature de l'électrode positive influe peu sur l'intensité du courant, tandis que l'action des dissolutions est prépondérante.

On voit par ces différents exemples que les déterminations des forces électromotrices conduisent à des considérations intéressantes au point de vue chimique.

Réactions de quelques dissolutions salines. — Nous rencontrons des considérations du même ordre d'intérêt dans le dernier travail de M. Becquerel sur ces questions.

Nous avons décrit plus haut la méthode qu'il employait pour mesurer les forces électromotrices en opposant la force électromotrice d'un certain nombre d'éléments thermo-électriques. Pour étudier les réactions des dissolutions, M. Becquerel n'employait plus de vases poreux, mais un tube de verre fêlé. Nous indiquerons plus loin les effets que présentent les très petits espaces de ces fêlures ; bornons-nous à dire que les liquides communiquent sans se mélanger, par la fissure d'un tube fermé à son extrémité inférieure.

On a étudié les effets que l'on obtient lorsque deux dissolutions salines sont en présence, et lorsque chacune d'elles est en présence de l'eau.

On a opéré avec les dissolutions suivantes :

Carbonate de soude et sulfate d'ammoniaque,
Carbonate de soude et nitrate de cuivre,
Chlorure de baryum et sulfate d'ammoniaque.

Dans chacun de ces couples, la première dissolution est négative par rapport à la seconde.

Les nombres obtenus pour les forces électromotrices développées lorsque ces dissolutions sont en contact ont été trouvés égaux, soit à la somme, soit à la différence des effets produits, lorsque chacune des dissolutions est en présence de l'eau distillée. On peut en déduire que, lorsqu'une dissolution saline neutre agit sur une autre également neutre, la force électromotrice résultant de cette réaction est égale à la somme ou à la différence des forces électromotrices produites dans la réaction de chacune des dissolutions sur l'eau de l'autre dissolution.

L'eau intervient donc dans les doubles décompositions, et il est très remarquable de voir comment l'étude des forces électromotrices conduit à un résultat auquel M. Berthelot était arrivé par des méthodes tout à fait étrangères aux phénomènes électriques, l'une chimique, l'autre calorimétrique.

Ces deux méthodes se contrôlent réciproquement et la confirmation nouvelle que vient apporter la détermination des forces électromotrices est un fait important sur lequel il convient d'insister.

Les résultats obtenus ont été vérifiés au moyen d'une expérience différentielle, qui consiste à employer des *électrodes à eau*. Les deux dissolutions étaient contenues l'une dans une éprouvette, l'autre dans le tube fêlé qui plonge dans celle-ci ; au lieu d'y plonger directement les électrodes métalliques, on introduit dans chaque dissolution un tube mince, fêlé, rempli d'eau et contenant une lame de platine très grande roulée sur elle-même. Lorsque le circuit est fermé, on a trois courants produits : l'un au contact des deux dissolutions, les deux autres au contact de chacune d'elles avec l'eau. Si, comme on l'a obtenu plus haut, le premier courant est la résultante des deux autres, la somme des forces électromotrices sera nulle.

C'est en effet ce que l'expérience vérifie, et lorsque le circuit est fermé, l'aiguille du galvanomètre reste au zéro.

Des forces électromotrices produites au contact des acides et des alcalis. — M. Becquerel, après avoir étudié les forces électromotrices produites au contact des dissolutions salines, a cherché si la même étude appliquée aux réactions entre les acides et les bases donnerait lieu à des conclusions aussi intéressantes.

Il a commencé par mesurer les forces électromotrices produites par l'hydratation des acides sulfurique et azotique puis de la potasse. Pour cela il préparait des hydrates en proportions définies et les mettait en présence de l'eau par la fissure d'un tube. Les forces électromotrices ont été mesurées par la méthode d'opposition.

Lorsque l'on opérait avec la potasse, on se servait d'électrodes d'or.

L'inspection des tableaux qui suivent montre avec quelle régularité varient les forces électromotrices pour les différents degrés d'hydratation des acides et de la potasse.

OBTENUES PAR LA RÉACTION DES ACIDES ET DES ALCALIS.

(L'unité est le $\frac{1}{100}$ de la force électromotrice de la pile à cadmium.)

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES DISSOLUTIONS EN PRÉSENCE DE L'EAU DISTILLÉE.				FORCES ÉLECTROMOTRICES obtenues par la réaction mutuelle des dissolutions contenant le même nombre d'équivalents d'eau.	SOMME des forces électro-motrices d'hydratation (1) et (2)	DIFFÉRENCE des nombres des colonnes (3) et (4)
HYDRATATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.		HYDRATATION DE LA POTASSE.				
Dissolutions.	Forces électro-motrices.	Dissolutions.	Forces électro-motrices.			
(l'acide est +, l'eau est —).		(l'eau est +, la potasse est —).		Acide sulfurique et potasse Hydratation égale.		
	(1)		(2)	(3)	(4)	(5)
SO^3HO	89	»	»	»	»	»
$SO^3 2HO$	58	»	»	»	»	»
$SO^3 3HO$	50	»	»	»	»	»
$SO^3 4HO$	43	KO4HO	94	233 (?)	137	95
$SO^3 5HO$	36,3	KO5HO	66	208	102,3	105.7
$SO^3 6HO$	31	KO6HO	61	186	92	94
$SO^3 7HO$	29	KO7HO	55	179	84	95
$SO^3 8HO$	27	KO8HO	50	163	77	86
$SO^3 9HO$	26	KO9HO	46,7	152	72,7	79,3
$SO^3 10HO$	25	KO10HO	43,5	143	68,5	74.5
		KO11HO	»	»	»	»
		KO12HO	»	»	»	»
		KO13HO	»	»	»	»
		KO14HO	40,4	»	»	»
		KN15HO	40	»	»	»
		»	»	»	»	»
		»	»	»	»	»
		»	»	»	»	»
$SO^3 19HO$	22	»	»	»	»	»
		KO20HO	38	132	58	74
		......	»	»	»	»
		KO40HO	37	»	»	»

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES DISSOLUTIONS EN PRÉSENCE DE L'EAU DISTILLÉE.				FORCES ÉLECTROMOTRICES dans la réaction mutuelle de $AzO^5 + nHO$ et de $KO + nHO$ à hydratation égale.	SOMME des forces électro-motrices d'hydratation (1) et (2)	DIFFÉRENCE des nombres des colonnes (3) et (4)
HYDRATATION DE L'ACIDE AZOTIQUE.		HYDRATATION DE LA POTASSE (mêmes nombres que plus haut).				
Dissolutions.	Forces électro-motrices.	Dissolutions.	Forces électro-motrices.			
(l'acide est +, l'eau est —).		(l'eau est +, la potasse est —).				
	(1)		(2)	(3)	(4)	(5)
AzO^5HO	128	»	»	»	»	»
$AzO^5 2HO$	106	»	»	»	»	»
$AzO^5 3HO$	87	»	»	»	»	»
$AzO^5 4HO$	71	KO4HO	94	402	165	237
$AzO^5 5HO$	65	»	»	»	»	»
$AzO^5 6HO$	60	KO6HO	61	364,5	121	243,5
$AzO^5 7HO$	57	»	»	»	»	»
$AzO^5 8HO$	55	KO8HO	50	351,5	105	246,5

On voit par les résultats consignés dans les colonnes (4) et (5) des deux tableaux qui précèdent que, contrairement à ce que l'on avait observé pour les dissolutions salines, la somme des forces électromotrices résultant de l'action des acides et des bases hydratées sur l'eau n'est pas égale à la force électromotrice obtenue dans la réaction mutuelle des mêmes hydrates. On pourrait donc attribuer cette différence à une réaction directe de l'acide sur la base, sans l'intervention de l'eau. On a cherché à vérifier ce point avec tout le soin possible par l'emploi des *électrodes à eau.*

On conçoit en effet, d'après ce qu'on a vu plus haut, que les courants produits par les électrodes à eau, annulent ceux qui résultent de l'action de l'acide et de la base sur l'eau, et il ne doit plus alors se manifester d'autre courant que celui qui résulte de l'action directe de l'alcali sur la base.

Les nouvelles expériences entreprises pour cette vérification ont été faites en employant la pile thermo-électrique décrite plus haut, au lieu d'un couple zinc, sulfate de zinc, zinc amalgamé, qui avait servi à déterminer les forces électromotrices inscrites dans les tableaux qui précèdent. C'est sans doute à ce changement de méthode qu'il faut attribuer deux divergences entre les résultats obtenus dans les deux séries d'expériences. Ces divergences sont relatives à la force électro-motrice entre l'eau et Ko,6 Ho, d'une part, et entre l'eau et Azo^5,6 Ho, d'autre part. Les autres résultats sont à peu près identiques dans les deux séries.

On a obtenu comme moyenne d'un grand nombre de déterminations :

1er couple (électrodes d'or)........	SO^3+6HO / $KO+6HO$	182,5	
2e couple (électrodes d'eau)........	SO^3+6HO / $KO+6HO$	37,5	
3e couple (électrodes d'or).........	SO^3+6HO / Eau / $KO+6HO$	152	
4e couple (électrodes d'or).... ...	SO^3+6HO / Eau	36	150
5e couple (électrodes d'or.	$KO+6HO$ / Eau	114	

En retranchant de la force électromotrice du 1er couple la somme des forces électromotrices des couples 4 et 5, au lieu d'avoir zéro, comme pour les dissolutions salines, on trouve une différence égale à 32, laquelle devrait être égale au nombre trouvé avec les électrodes à eau qui est 37.

En faisant la part des erreurs d'expériences, on peut regarder cette vérification comme suffisante.

Les réactions de l'acide azotique sur la potasse, ont donné :

1er couple (électrodes d'or)........	AzO^5+6HO / $KO+6HO$	374
2e couple (électrodes d'eau)........	AzO^5+6HO / $KO+6HO$	85

3e couple (électrodes d'or)........	AzO^5+6HO Eau $+6HO$ KO $+6HO$	287	
4e couple (électrodes d'or).........	AzO^5+6HO Eau	172	286
5e couple (électrodes d'or)........	KO $+6HO$ Eau	114	

En retranchant 286 de 374 on trouve 88 au lieu de 85 que donne l'expérience.

En opérant avec d'autres hydrates, SO^3,12 HO et KO,12 HO, les résultats ont été à peu près les mêmes, on a encore trouvé près de 32 pour représenter l'action de l'acide sur la base.

En admettant que les forces électromotrices sont proportionnelles aux actions chimiques qui se produisent, on arrive donc à donner aux nombres observés dans les différents cas des expériences précédentes une interprétation d'autant plus intéressante qu'elle est d'accord avec les faits déduits d'une étude faite par d'autres méthodes, par exemple en évaluant les quantités de chaleur mises en jeu. Nous allons, du reste, revenir sur ce dernier point.

En résumé, la détermination des forces électromotrices a conduit aux conclusions suivantes :

1° Le mélange de deux dissolutions salines neutres donnant lieu à des doubles décompositions, produit une suite non interrompue d'hydrates d'acides et d'alcalis par l'intermédiaire desquels s'opèrent les doubles décompositions ; ces doubles décompositions elles-mêmes ne donnent pas lieu à des forces électromotrices distinctes, car les effets sont égaux et de signe contraire à ceux qui se manifestent dans les combinaisons.

2° Dans la réaction des dissolutions acides sur les dissolutions alcalines, il se produit également des hydrates par l'intermédiaire desquels s'opère la combinaison des acides et des alcalis.

3° La détermination des forces électromotrices sert non seulement à comparer entre elles les affinités sous le rapport de leur intensité, mais encore à suivre pas à pas les variations qui se produisent dans les dissolutions plus ou moins étendues d'eau.

Il y aurait un très grand intérêt à généraliser ces résultats et à suivre par la détermination des forces électro-motrices les divers phénomènes de la chimie, comme on le fait depuis quelques années avec le calorimètre. Nous avons donné avec quelque détail les résultats particuliers se rapportant aux derniers travaux de M. Becquerel, pour montrer tout le parti que l'on pouvait tirer de ce genre d'étude.

Forces électromotrices dues à l'action des liquides sur les métaux. — En plongeant dans un liquide deux lames de métal différent faisant partie d'un même circuit, on a un courant électrique qui dépend de la différence des forces électromotrices produites par l'action du liquide sur chacun des métaux. Du côté où est le métal altérable il n'y a pas de polarisation ; du côté

négatif, si l'on y plonge une lame de platine l'action est en général nulle, ce métal n'étant pas attaqué, mais aussitôt que le couple fonctionne, il en résulte un effet de polarisation qui diminue l'intensité du courant et qu'on évite en prenant les précautions indiquées plus haut.

Nous donnons ci-après les tableaux qui résultent des déterminations de M. E. Becquerel avec la balance électro-magnétique. Pour éviter les effets de polarisation on a employé deux méthodes : la première consistait à prendre les précautions dont nous avons parlé et à mesurer l'intensité du courant au moment de l'immersion des lames ; la seconde à se servir d'un liquide auxiliaire pour dépolariser l'électrode positive, comme dans les piles à courant constant. On employait comme électrode positive une lame de platine plongée dans de l'acide azotique versé dans un vase poreux. Ce vase plongeait lui-même dans un autre contenant le liquide et le métal à étudier. On déterminait par une expérience spéciale la force électromotrice due à la réaction des deux liquides l'un sur l'autre, et l'on retranchait cette force électromotrice de l'effet total observé. Les deux méthodes ont conduit aux mêmes résultats qui sont les suivants :

MÉTAUX.	EAU ACIDULÉE par l'acide sulfurique. Eau 9, acide 1 — Force électromotrice		EAU ACIDULÉE par l'acide chlorhydrique. Eau 10, acide 1. — Force électromotrice		DISSOLUTION de potasse caustique. Eau 4, potasse 1. — Force électromotrice	
	par expérience.	par rapport au zinc.	par expérience.	par rapport au zinc.	par expérience.	par rapport au zinc.
Amalgame de potassium { Hg ... 100 / K .... 1 }	137,32	173,3	»	»	»	»
Zinc amalgamé . . . . { sans excès de mercure }	81,75	103,2	82,75	102,1	81,0	103,8
Zinc pur . . .	79,25	100,0	81,90	100,0	78,0	100,0
Cadmium . . .	62,75	79,2	66,75	82,4	55,9	70,5
Plomb . . .	52,75	66,6	53,25	65.7	50,0	64,1
Étain . . .	52,25	65,9	53,75	66,4	67,25	86,2
Fer . . .	48,75	61,5	49,75	61,4	50,0?	64,1?
Aluminium . . .	40,75	51,4	66,75	82,4	85,0	106,0
Nickel . . .	35,75	45,1	38.75	47,8	24,0	30,7
Cobalt . . .	34,75	43,9	37,75	46,6	31,0	39,7
Bismuth . . .	29,50	37,2	33,00	40,7	36,0	46,2
Antimoine . . .	27,75	35,0	28,75	35,5	48,2?	61,8
Cuivre . . .	27,75	35,0	36,75	45,4	33.0	42,3
Argent . . .	17,25	21,8	27,25	33,6	0	0
Mercure . . .	25,00	31,6	»	»	0	0
Platine . . .	0	0	»	»	10,0?	18,2?
Or . . .	0		»	»	0	0

Le métal attaqué prend l'électricité négative et le liquide actif l'électricité positive, et partout où l'action chimique est vive, le dégagement d'électricité est considérable. Avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique le degré d'acidité influe peu sur la force électromotrice.

Avec la potasse, l'ordre des métaux par rapport aux forces électromotrices se trouve changé. Le fer, le nickel et le cobalt, dans les premiers instants de leur immersion donnent une action bien marquée, mais aussitôt que le courant circule il diminue d'intensité et les métaux agissent comme s'ils étaient moins attaqués et devenaient inactifs, comme le fer passif. On fait cesser cet effet en plongeant les métaux dans l'acide sulfurique.

Amalgames. — Le tableau qui suit contient les résultats obtenus avec plusieurs amalgames, et de l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. On place à cet effet les amalgames dans un diaphragme en porcelaine dégourdie, imbibé d'eau acidulée, on fait plonger dans la masse un bout de fil de platine dont la plus grande longueur est soudée dans un tube de verre.

Ces résultats sont importants en ce qu'ils montrent que la force électromotrice croît avec le degré d'oxydabilité des métaux.

SUBSTANCES.		FORCE ÉLECTROMOTRICE RAPPORTÉE AU ZINC.
Zinc pur fondu		100,00
Mercure distillé		31,55
Zinc amalgamé, sans excès de mercure		102.35
— autre expérience		103,84
— avec excès de mercure		104,85
Amalgame de zinc pâteux	1 Zn 10 Hg.	101,25
— —	1 Zn 20 Hg.	100,75
— —	1 Zn 30 Hg.	100,75
Amalgame de manganèse pâteux		109,89
— — liquide		110,21
Amalgame d'ammonium pâteux		150,35
Amalgame de baryum pâteux		154,95
— — liquide, avec addition de mercure		149,06
Amalgame de calcium pâteux		160,19
Amalgame de sodium pâteux	1 Na 50 Hg.	172,95
— — liquide	1 Na 100 Hg.	171,96
— — liquide	1 Na 200 Hg.	170,65
Amalgame de potassium	1 K 100 Hg.	173,27
— —	1 K 200 Hg.	173,27
— —	1 K 400 Hg.	171,63

Les forces électromotrices des amalgames ont donné lieu à des remarques très intéressantes de M. J. Regnauld. On a vu précédemment que le zinc amalgamé, plongé dans l'eau acidulée, donne une force électromotrice plus grande

que le zinc pur. M. J. Regnauld a fait observer que ce fait coïncidait avec la propriété qu'a le zinc de donner lieu à une absorption de chaleur pendant son amalgamation. M. Gaugain a reconnu que le cadmium amalgamé donne au contraire une force électromotrice moindre que le cadmium pur, et M. J. Regnauld a fait observer que l'amalgamation du cadmium dégageait de la chaleur, contrairement à ce qui arrive pour l'amalgamation du zinc. M. J. Regnauld a examiné au même point de vue une dizaine de métaux amalgamés, et il a été conduit à généraliser ces remarques, comme nous le verrons plus loin. Le tableau qui précède montre également que la proportion de mercure a une influence sur la force électromotrice de l'amalgame. Nous reviendrons du reste sur la corrélation très importante entre les phénomènes calorifiques qui accompagnent l'amalgamation et les forces électromotrices observées.

De l'emploi des peroxydes pour dépolariser l'électrode négative au pôle positif. — Le peroxyde de plomb polarise les lames de platine en produisant un courant inverse. Nous avons vu comment ce fait avait permis de construire des piles secondaires puissantes. Il en est de même des divers peroxydes métalliques. Ces substances employées au pôle positif d'un couple dépolarisent donc cette électrode, et la force électro-motrice de cette réaction s'ajoute à celle du couple ; aussi lorsque l'électrode négative est ainsi altérable les couples sont-ils à courants constants. En opérant avec des lames entourées de peroxydes, on a obtenu les résultats suivants, la force électro-motrice du zinc pur dans l'eau acidulée étant 100.

SUBSTANCES.		FORCES ÉLECTROMOTRICES.
Liquides en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.	Eau oxygénée à 12 vol. oxygène	+ 9,46
	Dissolution saturée de chlorure de platine	+ 9,94
	Acide azotique concentré	+ 25.60
	Acide chromique	+ 35,13
	Eau chlorée saturée	+ 47,75
Peroxydes en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.	Peroxyde de manganèse du commerce	+ 24,50
	Peroxyde de manganèse, en couche galvanique sur du platine	+ 43,71
	Peroxyde de plomb pur en poudre	+ 60,22
	Peroxyde de plomb en couche galvanique sur du platine	+ 63,61

En plaçant une de ces substances (excepté l'acide chromique) sur une lame formant le pôle positif d'un couple on dépolarise cette lame et on augmente la force électro-motrice du couple. Le courant est constant si la composition des liquides ne change pas. On a employé la propriété dépolarisante du peroxyde de manganèse pour former divers couples répandus aujourd'hui dans l'industrie.

L'acide chromique placé au pôle positif diminue l'intensité du courant ce qui indique une polarisation de la lame de platine. Avec le bichromate de potasse la polarisation est immédiate. Cet acide ne peut donc pas être employé

seul dans les couples à courants constants, à moins d'agiter constamment l'électrode afin de renouveler à chaque instant la couche liquide qui est en contact avec celle-ci.

La comparaison des forces électromotrices donnée dans les divers tableaux qui précèdent montre que la force électromotrice la plus grande est celle qui est obtenue avec l'amalgame de potassium et un dépôt galvanique de peroxyde de plomb plongeant dans l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$. On a une force électromotrice qui est 236,76, celle du zinc pur dans l'eau acidulée étant — 100.

De la force électromotrice des principales piles en usage.—Le tableau suivant résulte des déterminations faites avec la balance électro-magnétique. On a mesuré séparément les forces électromotrices dues aux réactions entre les liquides et les métaux et celles des liquides entre eux. La somme ou la différence de ces forces électromotrices partielles donne la force électromotrice résultante du couple.

DISPOSITION DES COUPLES.	FORCE ÉLECTROMOTRICE (RAPPORTÉE AU ZINC DANS L'EAU ACIDULÉE)			
	DUE à l'action exercée sur l'électrode positive.	DUE à l'action exercée sur l'électrode négative.	DUE à la réaction des dissolutions.	FORCE électro-motrice totale des couples.
Zinc pur. — Eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique. Platine. — Acide azotique à 36° de l'aréomètre	100,00	»	+ 28,04	12.804
Zinc amalgamé. — Eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique Platine. — Acide azotique.	104,14	»	+ 28,04	132,18
Zinc pur. — Eau acidulée au $\frac{1}{10}$ Cuivre. — Eau saturée de sulfate de cuivre.	100,00	— 20,56	— 7,34	72,10
Zinc amalgamé. — Eau acidulée Cuivre. — Eau saturée de sulfate de cuivre	104,14	— 20,56	— 7,34	76,24
Zinc. — Eau acidulée Platine. — Dissolution saturée de chlorure de platine	100,00	»	+ 9,75	109,75
Zinc amalgamé. — Eau acidulée Platine. — Eau chlorée.	103,44	»	+ 46,56	150,00
Zinc amalgamé. — Dissolution de potasse (eau 4, potasse 1) Platine. — Acide azotique.	103,85	»	+ 57,69	161,54
Zinc pur. — Persulfure de potassium (eau 5, persulfure 1). Platine. — Acide azotique	17,31	»	+ 92,95	110,26

Ces réactions montrent que l'action des dissolutions entre pour une partie notable de l'effet de chaque couple.

En rapportant les forces électro-motrices à celle du couple à acide azotique, on a pour les principales piles en usage les nombres suivants :

	ÉLECTRODES.	LIQUIDES.	FORCES ÉLECTROMOTRICES.
Couple à acide azotique (Grove).	Platine. . . . . . . Zinc amalgamé. . .	Acide azotique. . . . . Eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$	100
Id.	Charbon de cornue. . Zinc amalgamé. . .	Eau azotique . . . . Ean acidulée.	Variable entre 97,5 et 99
Couples à sulfate de cuivre (Becquerel).	Cuivre . . . . Zinc amalgamé . . .	Dissolution saturée de sulfate de cuivre . . . . Dissolution saturée de sulfate de zinc.	58,5
Id.	Cuivre. . . . . . Zinc amalgamé . . .	Dissolution saturée de sulfate de cuivre. . . . . Dissolution saturée de chlorure de sodium.	Variable entre 60 et 63.
Id.	Cuivre . . . . Zinc amalgamé . . .	Dissolution de sulfate de cuivre Eau acidulée.	De 57,8 à 58,5.
Couple à chlorure d'argent (Becquerel).	Argent. . . . . . . Zinc amalgamé. . .	Chlorure d'argent précipité . . Eau salée	51
Couple à sulfate de plomb (E. Becquerel).	Plomb . . . . Zinc amalgamé. . .	Sulfate de plomb précipité . . Eau salée	Entre 29 et 30.
Couple à cadmium (J. Regnauld).	Cadmium. . . . . . Zinc amalgamé . . .	Dissolution saturée de sulfate de cadmium. . . . . Dissolution saturée de sulfate de zinc.	19

On n'a pas employé d'une manière courante la pile à oxygène (potasse et ac. azotique), bien que la force électromotrice fût assez considérable. M. Becquerel a montré qu'on obtient un couple beaucoup plus énergique en plongeant dans la dissolution de potasse ou de soude caustique une lame de zinc. La force électromotrice résultant de l'action de la solution alcaline sur ce métal s'ajoute à la force électromotrice du couple.

Le couple à chlorure d'argent que M. Becquerel avait disposé pour l'un de ses travaux (1) a été employé depuis par M. Warren de la Rue à former une pile d'un nombre considérable d'éléments.

(1) *Comptes rendus*, t. XXII, 1846, p. 781.

Le couple à bichromate de potasse ayant pour électrodes le zinc amalgamé et le charbon a une force électromotrice peu différente de celle du couple à acide azotique. Il est dû à M. Poggendorf. On peut l'employer sans diaphragme en ayant soin d'agiter le liquide (par exemple en insufflant de l'air). Sans cette précaution, la pile se polarise en raison des composés chromés qui se forment autour de la lame.

Le couple à sulfate de mercure, disposé par M. Marié Davy, ayant pour électrodes le zinc amalgamé et le charbon qui se couvre de mercure, a une force électromotrice intermédiaire entre celle du couple à acide azotique et celle du couple à sulfate de cuivre et peu différente de 72 à 74, mais il se polarise rapidement quand il fonctionne. Ce n'est donc pas un couple à courant constant, cependant lorsque le circuit reste ouvert et qu'on soumet ce couple seulement à des mesures électro-statiques, M. Latimer Clark a observé que la force électromotrice avait une constance très grande et a proposé ce couple comme étalon de force électromotrice. La valeur moyenne de la force électromotrice des couples ainsi formés est environ 79, soit 1,350 de la force électromotrice du couple à sulfate de cuivre.

Pour les applications industrielles, on a été conduit à donner diverses formes aux couples précédemment décrits. Les plus usitées sont des modifications des piles construites par M. Becquerel, la pile à sulfate de cuivre, et des couples dans lesquels on a mis à profit les propriétés dépolarisantes des peroxydes.

Ces divers couples ont pris les noms des constructeurs qui les ont livrés au commerce, il est inutile de les citer ici, car ces applications ne comportent aucun principe différent de ceux que nous venons d'exposer.

Forces électromotrices à diverses températures. — La chaleur fait varier l'intensité du courant d'un couple voltaïque. On en a un exemple en portant à 100° un couple à courant constant à sulfate de cuivre ou à acide nitrique. La résistance à la conductibilité diminue considérablement pour les liquides, il s'agit de voir si l'augmentation d'intensité ne tient pas à la variation de résistance plutôt qu'à un changement notable dans les forces électromotrices.

En opérant avec un couple à acide azotique plongé dans un vase rempli d'eau dont on fait varier les températures de 14° jusqu'à 90°, M. E. Becquerel a trouvé que la force électromotrice augmentait de 0,04 de sa valeur. En séparant les actions de manière à élever seulement la température du zinc et d'une partie de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on trouve qu'en opérant à plusieurs reprises avec des lames de zinc ou de cuivre, puis plongeant successivement la lame de zinc dans une capsule chauffée à l'ébullition et dans le vase de la pile où la température n'est que de 12°, les différences entre les effets sont à peine appréciables de sorte que les changements de force électromotrice pour le métal et le liquide peuvent être regardés comme négligeables dans ce cas.

L'augmentation trouvée précédemment doit donc être due en partie à la variation de la force électromotrice dans les réactions mutuelles des dissolutions.

Néanmoins on ne saurait conclure de ces expériences que la force électromotrice qui accompagne la réaction de la dissolution sur le métal ne varie pas

de un à deux centièmes entre 10° et 90°. Cette force électromotrice doit être seulement considérée comme sensiblement constante.

Dans un travail récent M. Bouty a été conduit à vérifier de nouveau qu'entre 0° et 100° la force électromotrice d'une pile à sulfate de cuivre est très sensiblement constante

---

CHAPITRE IV

RELATION ENTRE LES FORCES ÉLECTROMOTRICES ET LES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LES ACTIONS CHIMIQUES.

M. Joule a avancé le premier que « la chaleur totale dégagée par l'action d'un couple galvanique quelconque est proportionnelle au nombre d'équivalents chimiques qui a été employé pour développer le courant électrique et produire l'intensité de l'électricité du couple » (1), et a cherché à montrer que les quantités de chaleur dégagées par la combustion des corps sont proportionnelles à leurs affinités par l'oxygène.

M. Ed. Becquerel a montré que l'on pouvait déduire des lois de propagation de l'électricité et de l'échauffement des conducteurs, des conclusions plus générales, savoir :

1° *La quantité de chaleur produite dans le courant total d'un couple par le passage d'une quantité donnée d'électricité est indépendante de la résistance de ce couple.*

2° *La quantité de chaleur provenant de l'action chimique exercée sur un équivalent d'un corps dont l'altération donne lieu au courant électrique est proportionnelle à la force électromotrice de ce couple.*

La première proposition avait déjà été démontrée par les expériences de M. de la Rive, qui avait observé que, lorsqu'on se sert d'un seul couple dont le courant continu traverse des fils métalliques plus ou moins fins, la somme des quantités de chaleur développées dans le couple et dans le liquide est constante pour une même quantité d'électricité ; suivant la grosseur du fil, c'est tantôt l'une tantôt l'autre de ces deux quantités qui est la plus grande.

Les recherches de M. Favre l'ont conduit à la même conclusion que M. de la Rive ; il a trouvé que la quantité de chaleur totale développée dans un courant par le passage de l'électricité due à l'oxydation d'une certaine quantité de zinc, est égale à celle que donnerait l'action chimique séparée, si l'on observait l'effet calorifique sans recueillir l'électricité dégagée.

La proportionnalité des quantités de chaleur aux forces électromotrices est plus difficile à démontrer directement : M. Ed. Becquerel a comparé les quantités de chaleur obtenues par M. Favre et Silbermann lorsque divers métaux

(1) *Arch. de l'électricité*, t. II, p. 80.

(2) *Annales de chimie et de physique*, t. XLVIII, p. 281.

sont plongés dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et les forces électromotrices correspondantes : il a trouvé, pour quelques métaux, une certaine proportionnalité, notamment pour le zinc et le potassium; mais les résultats ne peuvent être rigoureusement comparables, car il se forme souvent une série de produits secondaires, et ces réactions troublent les déterminations calorimétriques.

MM. Marié-Davy et Troost (1) ont cherché à vérifier la même relation en s'appuyant également sur les mesures calorimétriques de MM. Favre et Silbermann. Ils mesuraient les forces électromotrices, soit en faisant réagir chimiquement les substances à étudier, et recueillant l'électricité dégagée, soit en faisant passer à travers les substances le courant électrique d'une pile de force électromotrice connue ; ce courant provoquait des décompositions chimiques et l'on mesurait la force électromotrice inverse de polarisation. Les auteurs ont fait agir une douzaine d'acides sur la potasse, la soude, l'ammoniaque et l'oxyde de zinc, et bien que la comparaison entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions chimiques n'ait pu être faite avec une grande approximation, les écarts pouvaient être mis sur le compte des erreurs d'expériences, et MM. Marié-Davy et Troost ont conclu de leurs déterminations que l'on peut employer les forces électromotrices pour mesurer le travail moléculaire et les quantités de chaleur qui l'accompagnent.

Les forces électromotrices déterminées par M. Becquerel, lors de l'hydratation de l'acide sulfurique (voy. page 27), se prêtent à une vérification très intéressante des principes que nous venons d'énoncer. M. Abria d'une part (2) et plus tard MM. Favre et Silbermann (3) ont déterminé les quantités de chaleur dégagées lorsqu'un poids déterminé d'acide sulfurique monohydraté se combine avec un, deux, trois... équivalents d'eau, de manière à former les hydrates $SO^3,2\,HO$; $SO^3,3\,HO$, SO^3... nHO. Les nombres des données dans les deux séries d'expériences sont très concordants.

Supposons que l'on connaisse la quantité de chaleur totale Q dégagée lorsque l'on met SO^3HO en présence d'une quantité d'eau indéfinie, cette quantité devra être proportionnelle à la force électromotrice trouvée entre l'hydrate SO^3HO et l'eau.

Pour un hydrate $SO^4 + n$HO, la quantité de chaleur dégagée par sa combinaison avec un excès d'eau sera la différence entre le nombre précédent Q et la quantité de chaleur développée lorsqu'on a préalablement fait le mélange de SO^3HO et de $(n-1)$HO. Cette différence doit être proportionnelle à la force électromotrice entre l'eau et $SO^3 + n$HO.

En supposant le nombre Q inconnu, on peut se proposer de le calculer au moyen de la proportionnalité aux forces électromotrices; en combinant de toutes les manières possibles les nombres de M. Favre et de M. Becquerel, on trouve des résultats assez voisins les uns des autres dont la moyenne donne pour Q la valeur de 200 calories environ; cette valeur correspond au poids

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. LIII, p. 423

(2) *Annales de chimie et de physique*, t. XII, 1844, p. 167.

(3) *Ibid.*. t. XXXVII, p. 406, 1853.

d'acide sulfurique anhydre contenu dans 1 gramme d'acide monohydraté mis en présence d'une quantité d'eau très considérable.

D'après M. Abria, avec un excès d'eau on trouverait 165 calories; d'après M. Thomsen, 180 calories. Le nombre limite que nous déduisons des observations précédentes est donc voisin de celui qui a été trouvé expérimentalement. En prenant pour Q le nombre de 200 calories, on trouve comme comparaison entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur correspondantes les nombres suivants :

	QUANTITÉS DE CHALEUR.	FORCES ÉLECTROMOTRICES.	RAPPORTS.
SO^3HO	200	89	2,24
$SO^3 2 HO$	135	58	2,32
$SO^3 3 HO$	105	50	2,10
$SO^3 4 HO$	88	43	2,05
$SO^3 5 HO$	78	36	2,12
$SO^3 6 HO$	69	31	2,22
$SO^3 7 HO$	64	29	2,22
$SO^3 8 HO$	59	27	2,19
$SO^3 9 HO$	55	26	2,12
$SO^3 10 HO$	52	25	2,08

Si l'on a égard à l'incertitude qui règne sur les déterminations calorimétriques et sur la mesure des forces électromotrices, on voit que la vérification précédente est très satisfaisante.

L'ensemble des considérations que nous venons de développer démontre donc que les forces électromotrices développées au contact de deux corps capables de se combiner chimiquement, sont proportionnelles aux quantités de chaleur que dégagent les combinaisons chimiques.

On sait que les quantités de chaleur mises en jeu dans une réaction chimique sont équivalentes aux travaux moléculaires qui s'effectuent dans cette réaction. Nous venons donc de démontrer que la force électromotrice, qui résulte d'une action chimique, est proportionnelle au travail moléculaire qui s'accomplit.

Les remarques qui ont été faites plus haut à propos des amalgames confirment ces conclusions de la manière la plus complète et la plus curieuse.

Lorsqu'un métal se combine avec le mercure, la combinaison dégage une certaine quantité de chaleur, la liquéfaction du métal absorbe au contraire de la chaleur. Pour le zinc, cette seconde quantité est plus grande que la première, de sorte que finalement la réaction absorbe de la chaleur. L'amalgame contient donc un certain travail emmagasiné, et lorsque le zinc amalgamé se dissout, la chaleur absorbée pendant l'amalgamation est rendue; à cette restitution correspond l'augmentation de force électromotrice que nous avons signalée. La restitution de chaleur est du reste vérifiée expérimentalement; MM. Favre et Silbermann ont trouvé que la dissolution du zinc amal-

gamé dans l'acide sulfurique dégage 18796 calories tandis que celle du zinc pur n'en dégage que 18444.

Pour le cadmium les phénomènes calorifiques qui accompagnent l'amalgamation sont inverses de ceux que nous venons de citer, aussi la force électromotrice de l'amalgame de cadmium dans l'acide sulfurique est-elle moindre que celle du métal pur.

M. J. Regnauld a observé que les divers métaux qu'il a étudiés à ce point de vue se comportent soit comme le zinc, soit comme le cadmium; lorsque l'amalgamation a absorbé de la chaleur, la force électromotrice de l'amalgame est supérieure à celle du métal; si l'amalgamation a dégagé de la chaleur, la force électromotrice de l'amalgame est moindre que celle du métal.

Cette discussion montre de la manière la plus nette la liaison intime entre le dégagement d'électricité et les phénomènes calorifiques qui accompagnent les réactions chimiques et par conséquent entre le travail moléculaire qui s'effectue.

Nous verrons plus loin que la quantité d'électricité produite par un travail chimique déterminé donne naissance à un travail moléculaire rigoureusement équivalent.

CHAPITRE V

DE L'ÉLECTRICITÉ DE CONTACT.

On peut se demander si, dans les piles voltaïques, l'action chimique est la seule cause du dégagement de l'électricité, comme nous l'avons supposé jusqu'ici. Au moment où Volta imagina la pile, le caractère particulier de cet appareil paraissait être la présence de deux métaux différents ; il admit que le développement de l'électricité était dû au contact de ces deux métaux. A cette époque, on connaissait peu de faits rattachant les phénomènes électriques aux actions chimiques. Fabroni, le premier, avait avancé que, dans la pile de Volta, l'oxydation du zinc pouvait être la cause du dégagement de l'électricité. Cette opinion, soutenue par plusieurs physiciens, fut combattue par Volta. Elle ne fut reprise que plus tard, et nous avons rappelé plus haut comment les travaux de M. Becquerel auxquels vinrent se joindre ceux de MM. Faraday, de la Rive et Matteucci, constituèrent bientôt une branche nouvelle de la science électrique, l'électro-chimie.

Volta appuyait son hypothèse sur les expériences suivantes, dans lesquelles il faisait usage de l'électroscope condensateur, imaginé à cette occasion :

1° On prend une lame formée de deux métaux soudés l'un à l'autre, zinc et cuivre par exemple, on tient le zinc à la main, et l'on touche avec le cuivre l'un des plateaux du condensateur, l'autre étant en communication avec le sol : le plateau touché se charge d'électricité négative.

On retourne alors la lame, en tenant le cuivre à la main, et l'on touche l'un des plateaux du condensateur, en interposant entre la lame de zinc et le plateau, qui est en cuivre, une rondelle de drap ou de carton humide; le plateau se charge alors d'électricité positive.

Dans ces expériences, on peut attribuer l'électricité obtenue à l'action chimique qu'exerce sur le zinc soit l'humidité de la main, soit l'eau de la rondelle humide. Pour éviter ces objections, Volta prit deux disques formés de métaux différents, et supportés par des manches isolants, il les appliquait l'un contre l'autre, puis les séparait, et en les approchant d'un électroscope très sensible il observait qu'ils étaient chargés, l'un, d'électricité positive, l'autre, d'électricité négative.

Cette expérience a été répétée sous une autre forme. On prend pour l'un des plateaux du condensateur, le plateau supérieur par exemple, un plateau en zinc, le plateau inférieur étant en cuivre : la lame isolante entre les deux plateaux peut être soit de l'air, soit une couche très mince de vernis. On réunit

alors métalliquement les deux plateaux avec un conducteur quelconque, tenu par un manche isolant, et en enlevant le plateau supérieur de l'électroscope on trouve que le plateau de cuivre est chargé d'électricité négative. Tout se passe donc comme si le contact métallique de deux métaux différents donnait lieu à un dégagement d'électricité, et l'expérience prouve qu'ils prennent par contact une différence de potentiel.

Mais il n'est pas rigoureusement démontré que la différence de potentiel ne soit pas due à une action chimique. En effet, dans l'expérience précédente, les plateaux sont dans l'air, et dans l'air humide, c'est-à-dire en contact avec l'oxygène, et il est à peine nécessaire de faire remarquer combien certains métaux s'oxydent à l'air.

L'hypothèse d'une charge due à une oxydation des métaux devient encore plus plausible lorsque l'on a égard à la quantité infiniment faible de métal oxydé nécessaire pour expliquer la charge du condensateur.

En se basant sur les déterminations de M. Becquerel, on reconnaît que l'oxydation de 1 milligr. de zinc fournit assez d'électricité pour charger 5000 fois, de manière à avoir chaque fois une étincelle de 1 centimètre, un carreau magique dont les surfaces armées auraient un mètre carré. Pour charger ainsi un condensateur dont les plateaux seraient à la même distance et auraient 1 décimètre carré de surface, il faut une quantité 100 fois moindre. Enfin, pour faire seulement dévier les feuilles d'or d'un électroscope, au lieu d'avoir une étincelle de 1 centimètre, M. de la Rive admet qu'il faut une quantité d'électricité 10000 fois moindre : ce nombre doit être considéré comme une limite supérieure, et comme les plateaux de l'électroscope condensateur dans les expériences citées plus haut sont beaucoup plus rapprochés que la distance qui correspond à l'épaisseur d'un carreau magique, on peut affirmer avec certitude qu'il ne faut pas l'oxydation de $0^{\text{milligr.}},0000000002$, de zinc pour donner lieu aux phénomènes que nous venons de rappeler. Peut-on jamais répondre que cette oxydation n'ait pas lieu ? Remarquons que la différence de potentiel mise en évidence doit être toujours la même, quelle que soit la quantité de zinc altéré, car cette différence de potentiel ne dépend, comme nous l'avons vu, que de la nature des substances qui se combinent et non de la quantité.

Cependant, pour répondre aux objections faites à l'idée de Volta, plusieurs expérimentateurs, dont les premiers ont été MM. Pfaff et Fechner, ont montré que l'on obtenait les mêmes effets dans le vide et dans des gaz secs. On sait qu'il est impossible de se débarrasser ainsi de toute trace de vapeur d'eau, de manière à éviter la faible oxydation que nous venons d'évaluer. La démonstration du dégagement de l'électricité par le contact seul n'est donc pas encore rigoureuse.

Péclet fit l'expérience suivante : Il forma un condensateur avec deux plateaux, l'un de cuivre, l'autre de zinc, vernis sur toute leur surface et ne communiquant métalliquement avec l'extérieur que par un petit fil de platine qui leur était soudé. On place les plateaux l'un sur l'autre, et il suffit de faire toucher les fils de platine pour charger ceux-ci, l'un, d'électricité négative, l'autre, d'électricité positive.

M. de la Rive a fait observer qu'une fissure très petite existant dans la couche de vernis donnerait lieu à l'action chimique suffisante, et en recouvrant le disque de zinc de plusieurs couches de vernis, de manière à éviter tout accès de l'air ou d'humidité, il a constaté que l'expérience ne réussissait plus, et que l'on n'obtenait plus aucune charge électrique; on pourrait craindre que les couches de vernis aient modifié la sensibilité du condensateur, mais M. de la Rive, en employant une source d'électricité extérieure, reconnut que l'appareil était très sensible, et que ce n'était pas à un défaut de sensibilité du condensateur que l'on pouvait attribuer l'absence de signes électriques.

Cette expérience des plus délicates avait été faite avec grand soin par M. de la Rive, et n'a pas été réfutée jusqu'ici, du moins à ma connaissance.

On cite encore souvent contre l'hypothèse d'une action chimique préalable au développement de l'électricité, une expérience de Peltier qui consiste à répéter l'expérience de Volta avec deux métaux réputés inaltérables, le platine et l'or. Un condensateur formé d'un plateau de platine et d'un plateau d'or, se charge spontanément lorsque l'on établit un contact métallique entre les deux disques.

M. Ed. Becquerel a montré que dans ces circonstances les gaz que condensent les métaux peuvent jouer un rôle très important. Dans l'expérience précédente, le platine est négatif et l'or positif. Si l'on substitue à l'or un plateau de zinc, le platine devient positif et le zinc négatif. Pour montrer quelle est l'influence des gaz condensés par le platine, M. Ed. Becquerel a pris deux plateaux condensateurs en platine, vernis seulement sur les faces en regard et ayant séjourné quelque temps dans l'air : si on les fait communiquer entre eux, il n'y a aucune trace d'électricité, puisque les plateaux sont formés du même métal; on enlève alors l'un des plateaux, on le plonge quelques instants dans du gaz hydrogène, puis on le replace sur le premier plateau, et en recommençant l'expérience on trouve une charge très sensible du condensateur : le platine plongé dans l'hydrogène est positif, et le plateau couvert d'oxygène ou d'air est toujours négatif.

M. de la Rive a émis l'opinion que, dans l'action exercée par l'oxygène sur le platine, il y a plutôt une action chimique qu'une simple adhésion physique; il cite à l'appui de son opinion ce fait, que du platine exposé un grand nombre de fois successivement à l'action de l'oxygène et de l'hydrogène finit par se désagréger à sa surface, ce qui paraît indiquer une alternative d'oxydation et de réduction.

Des expériences toutes récentes de M. Pellat ont montré que les phénomènes de contact varient légèrement avec la pression des gaz qui entourent les métaux, et que l'état des surfaces en contact, la présenee d'une trace d'un composé métallique ou d'un gaz capable d'attaquer les métaux apporte des altérations profondes dans les résultats obtenus.

Ces expériences montrent combien le phénomène observé par le simple contact peut être complexe. L'action chimique qui suffirait à produire les phénomènes est tellement petite, que l'on ne peut affirmer si elle ne se produit pas : l'action seule de la lumière sur un métal présentant une trace d'oxyde serait capable de donner lieu aux manifestations électriques que nous venons de décrire.

Il résulte donc de cet exposé que dans le groupe particulier des phénomènes cités ici, une action chimique très petite pourrait rendre compte des faits observés; mais il n'est pas démontré que cette action chimique existe toujours, et que le contact ne puisse donner lieu à des manifestations électriques très faibles; dans l'expérience de Volta tout se passe comme si deux métaux hétérogènes se constituaient en deux états électriques différents, par le fait seul d'un contact métallique établi entre eux. C'est là le principe que Volta avait posé; il avait formulé les deux lois suivantes :

1° Lorsque deux métaux sont en contact, ils prennent une différence de tension (potentiel), constante pour les deux mêmes métaux et indépendante de la charge totale que l'on peut donner à l'ensemble du système métallique.

2° Quand deux métaux sont réunis par une chaîne métallique quelconque (dont tous les contacts sont à la même température), ils présentent une différence de tension qui est la même que celle qu'ils prendraient s'ils étaient réunis directement.

Il résulte immédiatement de ce principe, que dans une chaîne métallique fermée, dont tous les contacts sont à la même température, la somme des forces électromotrices de contact est nulle et qu'il ne peut y avoir aucun mouvement électrique, comme le vérifie l'expérience. Cette seconde loi de Volta n'exprime autre chose que l'impossibilité du mouvement perpétuel, car, puisqu'il n'y a aucun travail créé ou détruit dans une chaîne métallique fermée, telle que nous l'avons supposée, il ne peut y avoir aucun courant électrique. Le contact de deux métaux dans l'hypothèse de Volta est donc incapable de produire un courant électrique ; il donnerait lieu seulement à des différences de potentiel sur les divers métaux; mais, pour obtenir un dégagement quelconque d'électricité, il faut de toute nécessité qu'il y ait un travail mécanique quelconque, soit, dans les cas qui nous occupent, une action chimique.

Quoi qu'il en soit, on peut mesurer les différences de potentiel qui se manifestent lorsque l'on met en contact deux métaux, et employer pour cette mesure diverses méthodes qui reviennent toutes à l'expérience de Volta avec l'électromètre condensateur.

Cette mesure a été effectuée par Volta et depuis par un grand nombre d'expérimentateurs, parmi lesquels nous citerons MM. Pfaff, Péclet, Kohlrausch, Hankel, Gerland, Thomson, Ayrton et Perry, Clifton et tout récemment M. Pellat.

On peut également mesurer les forces électromotrices obtenues au contact des liquides et des solides, ainsi qu'au contact des liquides entre eux; ce qui revient à mesurer à l'état statique les différences de potentiel dont nous avons donné plus haut la mesure déduite de l'observation des courants électriques auxquels elles donnent naissance.

En cherchant à vérifier les lois de Volta, on trouve que tous les métaux y satisfont, que le contact des liquides et des métaux n'y satisfait pas généralement ; cependant certains liquides dans leur contact satisfont à la seconde loi de Volta, et ce sont précisément ceux qui donnent lieu à des doubles décompositions équivalentes dont la réaction mutuelle ne dégage pas d'électricité.

On peut ensuite, comme l'a fait M. Kohlrausch, comparer la force électromotrice d'une pile à deux liquides avec la somme des forces électro-

motrices de contact des éléments qui composent cette pile; ces forces électromotrices étant déterminées séparément. Cette détermination est assez difficile, car les mesures avec les liquides sont très délicates. On trouve alors des vérifications qui réussissent ou ne réussissent pas suivant les liquides et les métaux, bien que généralement, indépendamment de la méthode employée pour effectuer les mesures, la force électromotrice d'un couple doive être égale à la somme des forces électromotrices de contact des éléments qui le constituent, alors même que l'effet de contact serait dû à une action chimique préalable ; nous avons vu en effet que la force électromotrice qui en résulterait était indépendante de la quantité d'électricité mise en jeu, et était la même pour le même métal. L'effet observé par le contact simple ne devrait donc pas différer de celui qui se produit lorsque l'action chimique a lieu en plus grande quantité, et la vérification dont nous venons de parler ne peut servir de preuve à l'une des hypothèses plutôt qu'à l'autre.

Si tous les corps de la nature dans leur contact mutuel suivaient la deuxième loi de Volta, il ne pourrait pas y avoir de courant électrique dans une chaîne de conducteurs fermés. Comme on observe un dégagement continu d'électricité dans un pareil système, lorsque l'un des conducteurs est un liquide capable de subir une action chimique, on est conduit à dire, dans la théorie du contact, que le courant a lieu parce que le liquide ne suit pas la seconde loi de Volta ; il nous semble plus logique de dire que le courant a lieu parce qu'il peut s'effectuer un travail chimique, et cette conclusion nous ramène à la théorie chimique.

Nous avons vu plus haut quel lien intime existait entre les forces électromotrices qui accompagnent les actions chimiques, et le travail moléculaire qui correspond à celle-ci, travail mesuré par les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions. La question qui se pose ici n'est donc pas de décider ce point capital : Quelle est la mesure de l'énergie disponible dans une pile hydro-électrique ? Il n'y a pas de doute possible, il est évident que le travail de la réaction chimique en est l'équivalent. Le point que l'on désirerait pouvoir élucider est de savoir si la cause qui produit la différence de potentiel initiale, est la présence de deux composés altérables, capables de réagir chimiquement, ou, en d'autres termes, la force mystérieuse que nous appelons l'affinité, ou bien si cette différence de potentiel n'est pas un phénomène d'un ordre spécial dû au contact de deux corps, qu'il y ait ou non une action chimique.

On sait, d'une part, que l'affinité est une source de travail, de chaleur, et il semble assez naturel d'admettre que c'est aussi l'origine de la manifestation électrique qui accompagne les phénomènes chimiques.

D'un autre côté, on vient de voir que tout se passe comme si le contact de deux corps donnait lieu à une force électromotrice, alors même qu'il n'y a pas d'action chimique très appréciable. Est-il nécessaire, pour rendre compte des phénomènes, de recourir à une hypothèse particulière, et d'imaginer une nouvelle propriété des corps, le contact ? Nous croyons avoir montré que cette hypothèse n'était pas nécessaire ; cependant elle n'est pas incompatible avec les idées que nous nous faisons du fluide électrique, et il y a lieu d'approfondir la question. Or, il existe un phénomène différent de ceux qui nous ont occupés jusqu'ici et qui peut nous renseigner sur l'existence d'une différence de poten-

tiel entre deux métaux en contact. C'est un fait découvert par Peltier, et qui est pour ainsi dire la réciproque des phénomènes thermo-électriques.

On sait que lorsqu'on chauffe ou l'on refroidit le point de contact de deux métaux faisant partie d'un circuit conducteur fermé, il se produit un courant électrique. Réciproquement lorsque l'on fait passer dans ce circuit un courant électrique, alors que les divers conducteurs s'échauffent régulièrement sous l'influence de ce courant, on observe au point de contact des deux métaux considérés une élévation ou un abaissement de température anormale, suivant le sens du courant électrique.

M. Ed. Becquerel, le premier, a montré que ce phénomène pouvait se rattacher aux phénomènes thermo-électriques; il a observé que le sens du courant électrique qui produit un abaissement relatif de température à la jonction de deux métaux, était le même que le sens du courant auquel on donnerait lieu en chauffant le point de contact des deux métaux, et il a fait remarquer que le courant résultant de l'échauffement de la soudure de deux métaux devait tendre à abaisser la température de la soudure : cet abaissement de température compensant l'échauffement dû à la source calorifique, il y aurait à la soudure des deux métaux une absorption de chaleur, et par suite une transformation de cet agent en électricité. Depuis cette époque, M. Thomson a développé ces idées et a été conduit à l'étude d'un phénomène qu'il a appelé transport électrique de la chaleur, sur lequel nous allons revenir.

M. Le Roux, dans un travail très remarquable sur les phénomènes thermo-électriques, sur le phénomène de Peltier et les expériences de M. Thomson, a montré le premier que le phénomène Peltier pouvait servir à mesurer les forces électromotrices de contact entre les métaux hétérogènes, et a posé le principe suivant :

« Lorsque dans un circuit il se produit des absorptions ou des dégagements de chaleur qui sont proportionnels à l'intensité du courant qui parcourt ce circuit, et qui par conséquent changent de signe avec le sens de ce courant, ces effets correspondent proportionnellement à des forces électromotrices favorisées ou vaincues qui ont évidemment pour siège les points où se manifestent ces absorptions ou ces dégagements de chaleur. »

En mesurant les quantités de chaleur mises en jeu dans ces phénomènes, M. Le Roux a montré que l'on pouvait obtenir la valeur de ces forces électromotrices par rapport à la force électromotrice d'un couple à sulfate de cuivre.

M. Le Roux a conclu de cette partie de ses recherches qu'il existe aux jonctions froide et chaude d'un circuit composé de deux métaux des forces électromotrices différentes, variables avec la température. Leur différence correspond au sens du courant thermo-électrique fourni par le couple. Mais il ne s'ensuit pas naturellement que ces forces électromotrices concourent seules à leur production.

Les phénomènes étudiés par M. Thomson impliqueraient dans l'hypothèse de M. Le Roux, l'existence d'autres forces électromotrices. M. Thomson a observé que dans un conducteur dont les diverses parties sont à des températures inégales, un courant électrique ne produit pas les mêmes effets calorifiques lorsqu'il marche du froid au chaud ou du chaud au froid. Pour fixer les idées, supposons que le conducteur soit une barre de fer : si cette barre était tout entière

à une température uniforme, chaque point de cette barre serait échauffé par un courant électrique proportionnellement au carré de l'intensité de ce courant; si l'une des extrémités de la barre est chaude, l'autre étant froide, un point quelconque sera échauffé plus que proportionnellement à l'intensité du courant si celui-ci va de la partie chaude à la partie froide, et au contraire sera moins échauffé si le courant marche en sens inverse. C'est à ce phénomène que M. Thomson avait donné le nom de transport électrique de la chaleur. M. Le Roux a vérifié que l'effet produit était proportionnel à l'intensité du courant électrique, et qu'il conduisait à admettre l'existence des forces électromotrices très faibles, entre des points d'un même métal à des températures différentes. On peut rapprocher ces effets des phénomènes thermo-électriques observés depuis longtemps par M. Becquerel en appliquant l'une contre l'autre deux portions d'un même fil métallique à des températures différentes. Il existe donc, entre ces deux parties du même fil une certaine force électromotrice et il semble assez naturel d'admettre qu'il en existe également entre deux points d'une masse métallique à des températures inégales. Ces forces électromotrices particulières ne troublent généralement que très peu le phénomène de Peltier, et M. Le Roux a reconnu que ce phénomène qu'il appelle pour abréger, l'effet Peltier, est en général proportionnel au pouvoir thermo-électrique des corps.

Le phénomène Peltier semble donc propre à déterminer les forces électromotrices de contact des métaux, mais il arrive que les nombres ainsi trouvés n'ont aucun rapport avec ceux qui se déduisent de l'expérience de Volta. Voici, du reste, les nombres qui ont été donnés par M. Le Roux. MM. Edlund et Bellati ont depuis repris ces déterminations et ont retrouvé les mêmes nombres :

ENTRE LE CUIVRE ET LES MÉTAUX SUIVANTS.	FORCES ÉLECTROMOTRICES D'APRÈS LES MESURES CALORIMÉTRIQUES.	FORCES ÉLECTROMOTRICES DE CONTACT, OBTENUES PAR LES MÉTHODES ÉLECTROSCOPIQUES, D'APRÈS MM. HANKEL ET THOMSON.
Antimoine de Ed. B. (1)	+ 0,0149	»
Antimoine (commerce)	+ 0,0055	+ 0,15
Fer	+ 0,0028	+ 0,08
Cadmium	+ 0,00055	+ 0,38
Zinc	+ 0,0004	+ 0,50
Maillechort	— 0,0027	»
Bismuth pur	— 0,0218	+ 0,14
Bismuth de Ed. B. (2)	— 0,0294	»

L'unité est la force électro-motrice du couple à sulfate de cuivre.

(1) Alliage de M. Ed. Becquerel : antimoine 1 éq., cadmium 1 éq., Bi $\frac{1}{5}$ du poids du mélange afin de diminuer sa fragilité.

(2) Alliage de M. Ed. Becquerel : bismuth 10, antimoine 1.

Nous avons mis en regard les forces électromotrices du contact déterminées par les méthodes électroscopiques. M. Hankel a donné des nombres qui sont rapportés au contact zinc-cuivre, et d'autre part M. Thomson a évalué la force électromotrice zinc-cuivre à 0,50 environ d'un couple à sulfate de cuivre. D'après des expériences récentes de M. Pellat, cette force électromotrice zinc-cuivre varierait entre 0,60 et 0,80 d'un couple à sulfate de cuivre. Dans la deuxième colonne du tableau précédent nous avons pris les nombres tels qu'ils se déduisent des recherches de M. Hankel et du nombre donné par M. Thomson. En prenant le nombre donné par M. Pellat, on aurait des forces électromotrices un peu plus grandes ; mais cela ne changerait rien à nos conclusions.

On voit par ce tableau qu'il n'y a aucun rapport entre les forces électromotrices déduites des deux phénomènes.

Comment expliquer ce désaccord ? On est alors obligé d'avoir recours à de nouvelles hypothèses. MM. Clausius et Helmholtz ont émis à ce sujet des idées théoriques assez intéressantes qui peuvent à peu près se résumer comme il suit :

On constate que deux métaux en contact sont à des potentiels différents ; il doit donc y avoir une tendance de l'électricité à passer d'un des corps à l'autre. Si l'équilibre électrique existe dans les deux corps, c'est qu'il doit exister une autre force antagoniste qui permet à deux masses électriques d'exister à deux potentiels différents sur les deux métaux en contact, tout en se faisant équilibre, et qui s'oppose ainsi à la tendance à l'égalisation des potentiels sur les deux corps. D'après M. Helmholtz cette force antagoniste serait l'inégale action de la matière sur l'électricité. Bien que ces hypothèses soient assez vagues, on peut concevoir que cette seconde force antagoniste donne lieu, dans l'expérience de Peltier, à un travail inverse de celui qui correspond au passage brusque de l'électricité d'un potentiel à un autre en passant de l'un des métaux sur l'autre. On n'observerait alors que la différence entre deux travaux, et l'expérience de Peltier ne serait pas capable de donner des renseignements précis sur les diverses forces électromotrices dites de contact.

Ces considérations théoriques sont très intéressantes; nous nous permettrons néanmoins de faire remarquer que si l'on suppose l'existence d'une force antagoniste s'opposant à l'égalisation des potentiels, cette force doit être égale ou supérieure à la première. Si elle est égale, la somme des travaux différents dus au passage d'un courant électrique est nulle et le phénomène Peltier n'a plus de raison d'être. Si elle est supérieure, il en résulte que lorsque le courant va du métal possédant le plus grand potentiel au métal possédant le plus faible, le travail de cette force est négatif, alors que celui qui correspond à la chute de potentiel est positif. Dans la première hypothèse on doit observer un dégagement de chaleur : or l'expérience montre que les effets sont variables avec les métaux, et que les forces électromotrices déduites des observations calorimétriques sont tantôt de même signe, tantôt de signe contraire à celles qui se déduisent des observations électroscopiques du contact. Les hypothèses précédentes n'expliquent donc pas les phénomènes observés.

On reconnaît certaines analogies entre les phénomènes thermo-électriques et les phénomènes de contact. Par exemple, comme l'a découvert M. Becquerel, le

pouvoir thermo-électrique de deux métaux est le même lorsqu'ils sont directement en contact ou lorsqu'ils sont séparés par une chaîne métallique hétérogène dont tous les contacts sont à la même température. On sait qu'il en est de même de la force électromotrice de contact observée pour deux métaux.

Mais l'analogie ne se poursuit pas plus loin, car l'ordre des pouvoirs thermo-électriques des corps n'est pas du tout le même que celui des forces électromotrices de contact ; il se rapproche au contraire très sensiblement de celui des forces électromotrices déduites de l'observation du phénomène Peltier.

Il résulte de ces expériences que deux métaux en contact, en l'absence d'une action chimique bien apparente, sont à des potentiels différents. M. Le Roux, pour expliquer ce fait, a admis que les corps avaient comme propriété spécifique la faculté de posséder une tension électrique dépendant de leur nature et fonction de leur température. Cette hypothèse, qui a été émise avant celle de MM. Helmholtz et Clausius, diffère peu de celle de M. Helmholtz.

Les considérations que nous avons développées plus haut semblent montrer que ces forces électromotrices spéciales, que nous appellerons forces électromotrices de contact, ne jouent pas le principal rôle dans le dégagement d'électricité des piles voltaïques. Si l'expérience de Volta assigne à ces forces un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui des forces électromotrices qui accompagnent les actions chimiques, les autres phénomènes physiques que nous venons de passer en revue ne conduisent pas aux mêmes conclusions.

Si le phénomène de Peltier donnait la véritable mesure des forces électromotrices de contact, les effets observés dans l'expérience de Volta seraient dus à une action chimique : d'un autre côté on vient de voir que l'on pouvait expliquer en partie le désaccord des deux genres de mesures en admettant l'existence de certaines forces moléculaires. La question ne saurait donc être décidée par ces expériences, et bien que les phénomènes de contact présentent un intérêt théorique capital au point de vue de la nature de l'électricité, il nous semble plus simple, au point de vue électro-chimique, de considérer comme source principale d'électricité, dans les piles, l'affinité des substances chimiques qui peuvent réagir l'une sur l'autre. Nous avons vu que cette action chimique donnait la mesure absolue de l'énergie disponible, la seule dont on ait pratiquement besoin dans les applications diverses de la pile électrique.

Lorsque l'on suit les indications des phénomènes chimiques, on peut prévoir avec certitude les phénomènes électriques qui les accompagnent ; c'est à la *théorie chimique* que l'électricité doit une partie de ses plus belles découvertes. Un tel guide, qui a la sanction d'une aussi longue pratique et dont les indications n'ont jamais été démenties par les faits, a donc plus que la valeur d'une simple théorie. Aussi, en traitant de l'électro-chimie, avons-nous cru devoir rapporter à l'affinité chimique le dégagement d'électricité que nous nous proposions d'étudier.

DEUXIÈME PARTIE

EFFETS DE L'ÉLECTRICITÉ.

L'électricité, en traversant les corps, donne lieu à des phénomènes divers, thermiques, mécaniques, chimiques ; nous ne traiterons que de ces derniers.

On peut faire agir l'électricité soit sous forme de décharge, soit à l'état de courant continu. Les décharges se produisent lorsque l'électricité doit traverser un corps très mauvais conducteur, tel qu'un gaz ; la tension nécessaire pour produire le phénomène est alors toujours très grande, et sur le trajet du flux électrique la température s'élève considérablement. Ces décharges affectent des formes diverses qu'il est assez difficile de classer parce qu'elles se transforment insensiblement l'une dans l'autre ; cependant on peut dans une décharge électrique distinguer deux parties : le trait de feu et l'auréole. Le trait de feu est principalement dû à l'incandescence des matières gazeuses traversées par la décharge, et l'auréole contient principalement les éléments volatilisés (métalliques ou autres) des corps entre lesquels éclate l'étincelle. La distinction n'est du reste pas absolue, et n'est fondée que sur une prédominance d'effets, car au moyen de l'analyse spectrale on peut distinguer d'une part dans le trait de feu, des traces de matières transportées, et dans l'auréole l'incandescence du milieu ambiant. L'étincelle des machines électriques ne contient que le trait de feu, tandis que l'arc voltaïque entre deux points de charbon par exemple, est presque uniquement formé de matières solides volatilisées et portées à l'incandescence. Les décharges des condensateurs, les étincelles d'induction, présentent en général à la fois le trait de feu et l'auréole.

Lorsqu'on produit la décharge d'une machine électrique en éloignant de plus en plus les conducteurs, il arrive un moment où l'étincelle n'éclate plus, mais, par suite de phénomènes d'influence, il se fait de petites décharges de molécule à molécule, qui illuminent le gaz et constituent ce que l'on a appelé les aigrettes. Ces mêmes aigrettes se produisent lorsqu'on arme de pointes les conducteurs de la machine. Le phénomène prend plus d'extension et de continuité si l'on produit la décharge dans un gaz raréfié ; on peut alors faire usage de l'étincelle des bobines d'induction, et si l'on a soin d'employer des électrodes en aluminium, toute trace de composé métallique disparaît, de sorte que les effets lumineux sont uniquement dus au gaz incandescent.

On peut au moyen des décharges des bobines d'induction obtenir dans les

gaz un phénomène analogue à celui des aigrettes, en faisant usage d'électrodes larges et interposant entre celles-ci des substances isolantes, par exemple des lames de verre. Ces dernières permettent de rapprocher considérablement les électrodes, jouent le rôle de condensateurs, et par suite des phénomènes d'influence mutuelle produisent de proche en proche une multitude de petites étincelles auxquelles on a donné le nom d'*effluve électrique*. Dans ces conditions, bien que la température des points traversés par les étincelles soit très élevée, comme la quantité d'électricité mise en jeu est répartie sur une grande surface, l'élévation de température de la masse gazeuse ambiante est peu considérable.

L'inverse a lieu si l'on fait éclater les décharges entre des électrodes très petites et très rapprochées, et surtout si la quantité d'électricité qui passe en un même point est très grande. C'est ce qui arrive lorsqu'on décharge un condensateur ou une batterie; les phénomènes calorifiques s'étendent à la masse gazeuse et aux corps ambiants, et peuvent être assez énergiques pour produire la fusion ou la combustion de ces derniers. Ces décharges, comme nous allons le voir, sont peu propres à manifester les phénomènes électro-chimiques; l'action calorifique paraît détruire celle qui est due au passage de l'électricité.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES

1° Étincelles. Arc voltaïque.

Action sur les solides et les liquides. — Lorsque des décharges électriques traversent une substance solide qu'elles peuvent échauffer suffisamment, il y a fusion, et parfois volatilisation et séparation des éléments ; ainsi, avec un fil fin de laiton, les éléments sont séparés et brûlés à l'air : on recueille de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc.

Dans ces phénomènes l'action calorifique paraît prédominante, aussi, en combinant l'effet des décharges avec la chaleur d'un foyer, obtient-on des phénomènes de fusion et de réduction très intéressants sur lesquels nous ne pouvons insister ici (1).

Les effets chimiques produits sur les solides et les liquides par les décharges électriques, rentrent du reste dans ceux que nous étudierons plus loin.

Action sur les gaz et les vapeurs. — Un mélange d'hydrogène et d'oxygène fait explosion lorsqu'on fait éclater dans celui-ci une étincelle électrique. Le même phénomène se produit lorsqu'on introduit dans le mélange un corps enflammé ; la combinaison se propage de proche en proche à toute la masse. Dans ces conditions l'étincelle semble donc agir uniquement par l'effet calorifique. Il en est de même dans tous les mélanges gazeux explosifs, qu'il est inutile de rappeler ici.

Pour certains corps la combinaison est limitée aux points qui se trouvent sur le trajet des décharges ; dans ce cas elle ne s'effectue que lentement au fur et à mesure du passage de ces décharges. On peut citer comme exemple la combinaison de l'oxygène et de l'azote.

Priestley avait observé qu'en faisant passer pendant longtemps des étincelles électriques à travers une quantité donnée d'air atmosphérique, le volume diminuait, et que de la teinture de tournesol mise en contact avec cet air devenait rouge. Cavendish montra qu'il se formait de l'acide azotique.

MM. Fremy et Ed. Becquerel en opérant soit avec l'arc voltaïque entre deux pointes de platine, soit avec l'étincelle d'induction, ont montré que dans un mélange d'azote et d'oxygène secs il se produit des vapeurs rutilantes, sous l'influence des décharges électriques. En présence de l'eau, l'acide hypoazotique se change en acide azotique comme dans l'expérience de Cavendish.

(1) Becquerel, *Éléments d'électro-chimie*, p. 204. 1864.

Un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène a donné, sous l'action de l'arc voltaïque, des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

L'azote et l'hydrogène dans les mêmes circonstances donnent lieu à des traces d'ammoniaque; mais l'expérience ne peut être continuée longtemps parce que l'électricité décompose le gaz ammoniac formé.

L'hydrogène, sous l'influence de l'étincelle électrique, se combine avec le carbone pour donner de l'acétylène; la formation de ce composé semble d'autant plus abondante que la température de la décharge est plus élevée. M. Berthelot a réalisé la synthèse de ce corps en produisant l'arc voltaïque entre deux cônes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène.

Enfin, comme on le verra plus loin, l'oxygène pur donne de l'ozone.

On vient de voir que la décharge électrique dans les cas cités plus haut opérait la combinaison de divers éléments simples : elle peut également provoquer la séparation des mêmes éléments, lorsqu'elle traverse un corps composé, et dans ce cas le phénomène est conforme à ceux qui accompagnent le plus généralement le passage de l'électricité au travers des corps décomposables.

La vapeur d'eau traversée par des décharges électriques se décompose en oxygène et hydrogène, l'acide carbonique en oxygène et oxyde de carbone, etc., mais la décomposition ne s'étend pas à la totalité du gaz soumis à l'expérience. On peut expliquer cette action limitée en admettant que sous l'influence des décharges mêmes provoquant la décomposition, les éléments séparés tendent à se combiner de nouveau et à reconstituer le composé primitif; il s'établit ainsi dans le mélange gazeux une sorte d'équilibre entre les décompositions et les combinaisons successives, et la décomposition doit rester stationnaire, à moins que l'on ne puisse éliminer constamment l'un des éléments séparés, ce qui arrive si l'un d'eux n'est pas gazeux.

Ces phénomènes complexes ne se produisent plus avec la même intensité si au lieu de faire agir sur les corps gazeux l'étincelle électrique ou l'arc voltaïque on les fait traverser par une décharge obscure, ou effluve électrique. Les conditions sont alors beaucoup plus favorables à la manifestation des phénomènes dus à l'électricité.

2° Effluves Electriques.

Un grand nombre de dispositions ont été employées pour soumettre les gaz à l'action des décharges électriques, nous citerons celles de MM. Fremy et Ed. Becquerel, Siemens, Beanes, Babo, Andrews, Houzeau, Thénard, et Berthelot. M. Berthelot a modifié heureusement une disposition donnée par M. Andrews de manière à pouvoir soumettre à l'effluve électrique un volume limité d'un gaz quelconque, et nous renvoyons à la description de ces appareils, qui a été faite dans les *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. X.

Comme nous l'avons dit plus haut, les effets obtenus dans ces circonstances diffèrent notablement de ceux que donnait l'étincelle électrique ou l'arc voltaïque.

De Saussure avait observé que la décomposition de l'acide carboniqne

par les étincelles s'arrêtait lorsqu'il y avait 7,5 pour 100 de son volume décomposé en oxyde de carbone et oxygène. Avec l'effluve, M. Arn. Thénard a pu décomposer 26,5 pour 100 du volume d'acide carbonique soumis à l'expérience.

Un mélange d'azote et d'hydrogène sous l'influence de l'effluve donne une proportion d'ammoniaque plus forte qu'avec l'étincelle.

L'azote et le gaz des marais donnent lieu à de l'ammoniaque libre et à un produit azoté solide, qui dégage de l'ammoniaque par la chaleur.

MM. P. Thénard et Arn. Thénard ont observé une série de réactions très intéressantes qui se produisent sous l'influence de l'effluve électrique. L'acétylène se transforme en produits polymériques soit liquides soit solides. On retrouve des produits analogues avec un mélange d'azote et d'acétylène. MM. Thénard ont observé également la formation d'une substance liquide en soumettant à l'effluve électrique un mélange d'acide carbonique et de gaz des marais.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène donnent un produit solide observé par MM. Thénard et Brodie.

L'effluve électrique, d'après M. Berthelot, donne lieu aux décompositions suivantes :

Le protoxyde d'azote est décomposé en azote libre et oxygène;

Le bioxyde d'azote en protoxyde d'azote et oxygène;

L'hydrogène sulfuré, en soufre libre et en un polysulfure d'hydrogène.

L'hydrogène sélénié donne de l'hydrogène et un polyséléniure;

L'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène et un sous-phosphure jaune.

Le cyanogène donne du paracyanogène.

L'oxyde de carbone produit un sous-oxyde de carbone brun découvert par M. Brodie.

Le formène C^2H^4, l'éthylène C^4H^4, l'hydrure d'éthylène C^4H^6, fournissent à la fois de l'acétylène C^4H^2, de l'hydrogène libre, et des carbures polymériques résineux.

Les solutions de bore et de silicium, le chlore, n'ont éprouvé aucun changement.

Enfin M. Berthelot a observé que l'azote, de même que l'hydrogène, étaient rapidement absorbés par les substances organiques sous l'influence de l'effluve électrique, et a émis l'opinion que l'électricité atmosphérique pouvait intervenir dans le phénomène de la fixation de l'azote sur les végétaux.

De toutes les réactions produites par l'effluve électrique, la plus intéressante est, sans contredit, la modification qu'elle fait subir à l'oxygène, en donnant naissance à l'ozone.

Ozone.— Van Marum avait observé qu'autour des machines électriques l'air prenait une odeur particulière. Cette remarque, pendant longtemps, n'attira pas autrement l'attention des physiciens. En 1840, M. Schoenbein ayant remarqué l'odeur qui accompagne la production du gaz oxygène dans la décomposition de l'eau par la pile, la compara à celle qui se développe lorsqu'une étincelle éclate dans l'oxygène; il étudia les propriétés de ce gaz soumis à

l'action de l'étincelle électrique, le trouva doué d'une faculté oxydante très énergique que ne possède pas l'oxygène ordinaire, et donna au corps formé le nom d'ozone, caractéristique de son odeur particulière.

Plus tard, M. Schoenbein montra que l'ozone prend naissance en faisant passer de l'oxygène humide sur du phosphore à la température de 20 à 30 degrés.

M. Houzeau a donné un autre mode de préparation chimique de l'ozone : il consiste à décomposer le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique monohydraté.

L'ozone a été étudié par un grand nombre de physiciens.

Nous citerons d'abord MM. Fremy et Ed. Becquerel qui ont observé que l'oxygène préparé par les méthodes les plus diverses acquiert toujours des propriétés oxydantes très marquées sous l'influence de l'électricité. Le corps se décompose par la chaleur, lentement à la température ordinaire, et rapidement vers 200 à 250 degrés, de sorte que les étincelles dont l'effet calorifique est énergique ne permettent d'obtenir qu'une faible portion d'ozone.

Les effluves électriques traversant l'oxygène déterminent la formation d'une quantité d'ozone très notable.

La proportion d'ozone qui se forme à la température ordinaire est relativement faible, elle est d'autant plus grande que la température de la masse du gaz s'élève moins par le passage de l'effluve; cette proportion dépend également de la pression. D'après des expériences toutes récentes de MM. Hautefeuille et Chappuis, on obtiendrait 0,20 d'ozone à — 23 degrés et à la pression atmosphérique et près de 0,50 à — 88 degrés.

Suivant M. Schoenbein, l'ozone existerait en très petite proportion dans l'atmosphère; un travail très considérable de M. Houzeau a conduit à la même conclusion, mais dans cette question on doit accueillir avec la plus grande réserve les résultats fournis par l'oxydation des divers réactifs généralement employés : iodure de potassium, protoxyde de thallium, etc., car on sait comment, dans les conditions mêmes où l'ozone prend naissance, les éléments de l'air peuvent former des composés acides de nature à troubler les indications des réactifs.

L'oxygène diminue de volume quand on l'ozonise. Lorsqu'on traite l'oxygène ozoné par une dissolution d'iodure de potassium ou de certains autres corps oxydables, l'ozone disparaît sans que l'on observe de changement de volume dans le gaz. Sous l'action de la chaleur l'oxygène, chargé d'ozone, subit une expansion égale au volume qu'occuperait la quantité d'oxygène que le gaz aurait été susceptible d'abandonner à l'iodure de potassium.

Une expérience très importante due à MM. Fremy et Ed. Becquerel, montre que si l'on absorbe l'ozone au fur et à mesure de sa production, on peut transformer la totalité de l'oxygène soumis à l'expérience, et faire absorber la totalité du gaz par une dissolution d'iodure de potassium.

Les faits que nous venons de rappeler ont conduit à penser que l'ozone était formé par une combinaison de l'oxygène avec lui-même. M. Soret, en étudiant l'absorption de l'ozone par certaines essences telles que l'essence de térébenthine et l'essence de cannelle qui absorbe l'oxygène ozoné avec diminution

de volume, a reconnu que le volume absorbé était double de celui qu'occuperait l'oxygène absorbé par l'iodure de potassium, et il a conclu de ses expériences que la densité de l'ozone devait être voisine de 1 fois 1/2 celle de l'oxygène. Un travail très intéressant de M. Soret sur la vitesse de diffusion de l'ozone a montré que la densité de 1 fois 1/2 celle de l'oxygène satisfaisait aux faits observés.

D'après M. Berthelot, l'ozone absorbe de la chaleur pour sa formation.

Dans le travail auquel nous avons déjà fait allusion plus haut, MM. Hautefeuille et Chappuis ont observé plusieurs propriétés nouvelles et très curieuses de ce corps singulier. Ils ont enfermé un mélange d'oxygène très riche en ozone dans un appareil à comprimer les gaz de M. Cailletet. Si l'on comprime brusquement le mélange à la température ordinaire, il s'échauffe assez pour déterminer la décomposition du gaz qui se produit avec explosion; la quantité de chaleur absorbée par la formation de l'ozone étant alors mise en liberté concourt à l'expansion du mélange gazeux. Si l'on comprime lentement l'oxygène chargé d'ozone on voit le mélange prendre une belle couleur bleue.

En faisant subir une brusque détente au gaz comprimé à 75 atmosphères on obtient un brouillard. Il faut comprimer l'oxygène pur à 300 atmosphères pour produire le même effet.

En comprimant un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozoné, l'acide carbonique se liquéfie et dissout l'ozone qui lui communique sa couleur bleue caractéristique.

Il suffit, du reste, de regarder au travers d'un tube de 2 mètres de long, un mélange ozoné contenant quelques centièmes d'ozone, à la température et à la pression ordinaires, pour voir la couleur bleue caractéristique du gaz.

M. Ed. Becquerel a découvert que l'oxygène était très fortement magnétique. Dans un travail qui n'est pas encore terminé, nous avons montré que le magnétisme de l'ozone avait un caractère spécifique et qu'il était notablement plus grand que le magnétisme correspondant à la quantité d'oxygène que renferme ce corps.

Tels sont les principaux faits connus sur ce corps singulier dont l'étude offre encore un champ d'observation du plus haut intérêt.

CHAPITRE II

ACTION DES COURANTS ÉLECTRIQUES

Décompositions électro-chimiques.

Presque aussitôt après la découverte de la pile par Volta, en 1800, Nicholson et Carlisle reconnurent que la décharge de la pile, traversant un tube plein d'eau, faisait naître dans le liquide des bulles gazeuses. En substituant aux fils de cuivre dont ils s'étaient servi dans leur première expérience, des fils de platine, ils purent recueillir les gaz aux extrémités des fils plongés dans le liquide : ils trouvèrent d'un côté de l'oxygène, de l'autre de l'hydrogène, les deux gaz étant dans la proportion nécessaire pour former de l'eau. Peu après ils observèrent que divers sels dissous dans l'eau étaient également décomposés, et que les éléments de ces sels apparaissaient aux extrémités des fils plongés dans les dissolutions.

Presque tous les physiciens et les chimistes de cette époque se mirent alors à étudier les effets du passage des courants électriques à travers les corps, et leurs expériences conduisirent à formuler la loi suivante :

Lorsqu'un corps conducteur, traversé par un courant électrique, est décomposé par ce courant, *les métaux, les bases, l'hydrogène, deviennent libre au pôle négatif, l'oxygène et les acides au pôle positif.*

(On appelle pôle positif l'extrémité du fil en communication avec le cuivre d'un couple à sulfate de cuivre).

Pour expliquer comment les éléments décomposés n'apparaissent qu'aux pôles mêmes, Grotthus, qui s'était beaucoup occupé de recherches électro-chimiques, émit une hypothèse qui représente assez fidèlement les phénomènes observés et qui, jusqu'ici, est restée dans la science. Cette hypothèse consiste à supposer que la décomposition a réellement lieu pour toutes les particules traversées par le courant électrique, mais que, sous l'influence même des effets électriques qui accompagnent la décomposition, les éléments basiques d'une molécule se combinent avec les éléments acides de la molécule voisine, de façon à reconstituer le corps décomposé et à ne laisser libres ces éléments qu'aux points mêmes où le courant électrique entre dans la dissolution ou bien en sort.

Parmi les physiciens qui, dès l'origine, s'illustrèrent par leurs recherches électro-chimiques, on doit citer en première ligne H. Davy à qui l'on doit la préparation des métaux alcalins. Cette découverte eut lieu dès 1806. Davy plaça un morceau de potasse humide sur une lame de platine, mit cette lame en communication avec le pôle positif d'une pile très puissante, et toucha la

potasse avec un fil de platine relié au pôle négatif de la pile ; il y eut aussitôt une action très vive et il apparut autour du fil des petits globules brillants, brûlant à l'air avec explosion. Ces globules étaient du potassium. Pour recueillir le métal on profite aujourd'hui de l'affinité de ce corps pour le mercure, et l'on prépare l'amalgame de potassium. L'expérience se fait comme précédemment, seulement on a soin de creuser dans le fragment de potasse une petite cavité que l'on remplit de mercure, et l'on met ce mercure en communication avec le pôle négatif de la pile par l'intermédiaire d'un fil de platine. Il se forme alors au pôle négatif un amalgame de potassium.

On obtient le sodium en substituant la soude à la potasse dans l'expérience précédente.

En 1808, Berzelius écrivit à Davy qu'il était parvenu à décomposer par la pile la baryte et la chaux. Davy reprit ses expériences, obtint les amalgames de baryum et de calcium. On retira de même le strontium de la strontiane, et le magnésium de la magnésie ou du sulfate de magnésie.

M. Bunsen a retiré le lithium de la lithine ; les mêmes procédés peuvent servir pour isoler les métaux nombreux de cette classe, que l'analyse spectrale a permis de découvrir.

L'alumine, la silice et la zircone, soumises au même mode d'action, ne donnèrent aucun indice de décomposition : pour opérer leur réduction, Davy, en combinant avec l'effet d'un courant électrique, l'action de substances avides d'oxygène, était parvenu à décomposer ces corps. Aujourd'hui on obtient l'aluminium, le silicium, par d'autres procédés, notamment par les *actions lentes*, comme nous le verrons plus loin.

L'une des découvertes de Davy qui attirèrent l'attention des savants, est la formation de l'amalgame que l'on obtient en traitant par la pile et le mercure le sel ammoniac. On connaît toutes les discussions qu'a soulevées l'hypothèse de l'ammonium.

En répétant les expériences de Volta avec une grande pile à auge, Gay-Lussac et Thénard avaient été conduits à prendre pour mesure de la quantité d'électricité fournie par la pile, la quantité d'eau décomposée par un voltamètre traversé par le courant électrique.

Les travaux remarquables de M. Faraday sont venus sanctionner cette manière de voir de la façon la plus décisive. Faraday a montré que si l'on transmet un même courant électrique au travers de plusieurs dissolutions, par exemple du nitrate de cuivre, du nitrate d'argent, du nitrate de plomb, les quantités de métal déposées au pôle négatif dans chacune de ces dissolutions, sont proportionnelles aux équivalents chimiques des métaux correspondants. Si l'on place un voltamètre dans le circuit, on reconnaît que, pour un équivalent de métal déposé, il y a un équivalent d'hydrogène dégagé dans le voltamètre.

En soumettant au même mode d'action les sels métalliques fondus, qui sont décomposés par l'électricité, on obtient le même résultat.

La plupart du temps, quand on opère la décomposition électro-chimique des sels dissous dans l'eau, la réduction du métal au pôle négatif est le résultat d'une action secondaire due à l'hydrogène naissant. Dans ce cas, la quantité

d'hydrogène dégagée étant en proportion définie avec les actions chimiques du même courant sur d'autres corps, la même loi s'observe.

On peut donc énoncer ainsi la loi qui régit ces décompositions :

Lorsqu'un courant électrique traverse une série de composés binaires renfermant un équivalent de chacun des corps élémentaires, les quantités décomposées sont chimiquement équivalentes.

M. Matteucci étendit cette loi aux sels neutres. M. Daniell a résolu la même question par rapport aux composés binaires, tels que les sulfates de soude, de potasse, etc. ; il a montré que si un courant électrique qui, dans un temps donné, produit le dépôt d'un équivalent de métal, passe dans une dissolution de ces sels, on observe simultanément au pôle négatif un équivalent d'hydrogène et un de soude et de potasse ; un seul équivalent de sulfate est décomposé, mais l'hydrogène dégagé est dû à une action secondaire provenant de ce que le potassium ou le sodium réduit par le courant décompose l'eau.

Pour éviter ces actions secondaires, M. E. Becquerel, en 1844, a étudié les effets obtenus avec des combinaisons anhydres et fondues, et des solutions aqueuses dans lesquelles le sel dissous est seul décomposé. Ces dissolutions contiennent seulement la très petite quantité d'eau nécessaire pour dissoudre les sels; la masse de ces derniers étant prépondérante, on observe que l'eau n'est pas décomposée.

Certaines dissolutions pouvaient s'altérer à l'air : on avait soin de les enfermer dans une cloche où l'on pouvait introduire un gaz quelconque. Les chlorures se prêtent très bien à ce genre d'expériences ; les résultats obtenus par M. Ed. Becquerel peuvent se formuler comme il suit, en appelant *équivalent d'électricité* la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer un équivalent d'eau :

1° *Les protochlorures R,Cl, formés d'un équivalent de base R et d'un équivalent de chlore Cl, donnent au pôle négatif un équivalent de métal pour un équivalent d'électricité* (protochlorure d'étain, chlorure d'argent en solution ammoniacale et protochlorure de fer) ;

2° *Les protochlorures R^2Cl formés de deux équivalents de métal pour un de chlore, donnent pour un équivalent d'électricité, deux équivalents de métal au pôle négatif* (protochlorure de cuivre Cu^2Cl en solution dans l'acide chlorhydrique);

3° *Les sesquichlorures R^2Cl^3 donnent au pôle négatif les $\frac{2}{3}$ de l'équivalent de la base* (protochlorure d'antimoine en solution dans l'acide chlorhydrique).

On peut prendre pour électrode positive une lame de métal oxydable, et l'on trouve qu'il disparaît le poids de métal exactement nécessaire pour former la quantité de chlorure décomposé.

La loi de décomposition déduite de ces expériences n'est donc pas celle qui a été énoncée par Faraday, puisqu'il ne se dépose pas au pôle négatif des quantités de métal proportionnelles aux équivalents, mais l'énoncé en est aussi simple puisque, dans chaque cas, un équivalent de chlore a été transporté au pôle positif.

Les perchlorures conduisent aux mêmes conséquences, seulement les résul-

tats peuvent varier avec l'intensité du courant électrique qui effectue la décomposition ; il se dépose du métal au pôle négatif, ou, par action secondaire, il se forme un protochlorure, mais le chlore se porte toujours au pôle positif.

M. Ed. Becquerel a spécialement étudié le bichlorure de cuivre, $CuCl$, le perchlorure de fer, Fe^2Cl^3, le bichlorure d'étain, $SnCl^2$, en solution dans l'eau, et le perchlorure d'antimoine, Sb^2Cl^5, dans l'acide chlorhydrique étendu.

Il a reconnu que pour un équivalent d'électricité il y avait toujours un équivalent de chlore mis en liberté au pôle positif, et que les quantités de métal déposées au pôle négatif étaient respectivement $1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{5}$, de l'équivalent de chaque métal, de sorte qu'au point de vue électrochimique, les perchlorures que nous venons de citer doivent s'écrire :

$$CuCl, \quad Fe^{\frac{2}{3}}Cl, \quad Sn^{1}Cl, \quad Sb_{\overline{5}}Cl.$$

Quelques iodures ont donné les mêmes effets que les chlorures.

Comme exemple des actions secondaires qui peuvent prendre naissance, nous citerons les résultats obtenus avec les chlorures de sodium et de potassium. Lorsque ces corps sont en dissolution dans l'eau au pôle négatif il se dégage de l'hydrogène si le courant a une certaine énergie et autour de l'électrode même il se transporte de la potasse ou de la soude, tandis qu'au pôle positif on trouve du chlore, et quelquefois de l'oxygène mélangé avec le chlore.

Si le courant n'a qu'une énergie suffisante pour décomposer le sel, il se transporte du chlore d'un côté, et du potassium ou du sodium de l'autre, ces métaux décomposent l'eau, absorbent l'oxygène et l'hydrogène est mis en liberté.

Le résultat final est donc toujours un équivalent de soude ou de potasse ainsi qu'un équivalent d'hydrogène au pôle négatif, et un équivalent de chlore au pôle positif ; mais si l'eau est décomposée par le courant on trouve de l'oxygène mêlé au chlore au pôle positif.

Les oxydes métalliques ont conduit aux mêmes conclusions que les chlorures.

Dès lors, en généralisant les faits, on peut, d'après M. Ed. Becquerel, formuler très simplement comme il suit la loi des décompositions électro-chimiques :

Lorsqu'un courant électrique traverse deux ou plusieurs combinaisons binaires placées sur sa route, la décomposition se fait toujours en proportions définies de telle sorte que, pour un équivalent d'électricité, un équivalent chimique du corps qui joue le rôle d'acide ou d'élément électro-négatif, se porte au pôle positif; il se dépose au pôle négatif la quantité correspondante de l'élément électro-positif.

Lorsqu'un courant électrique traverse simultanément une combinaison chimique binaire et un mélange de deux ou plusieurs combinaisons chimiques binaires et que ces dernières sont décomposées ensemble par le courant, la décomposition se fait toujours de telle sorte que la somme des quotients obtenus, en divisant le poids des éléments électro-négatifs transportés au pôle positif par leurs équivalents chimiques, est toujours égal au quotient du poids de

l'élément électro-négatif transporté au pôle positif dans la combinaison binaire seule par son équivalent chimique.

L'eau oxygénée, qui est considérée comme un bioxyde d'hydrogène, donne un résultat qui paraît en désaccord avec cette conclusion. On trouve, en décomposant ce corps, qu'il se porte au pôle positif le double d'oxygène qu'en opérant avec l'eau ordinaire, et au pôle négatif la même quantité d'hydrogène.

M. Ed. Becquerel a également déduit de ses recherches que *si un équivalent d'un corps, soit simple soit composé, se combine avec un ou plusieurs éléments d'un autre, si le premier joue le rôle d'acide ou d'élément électro-négatif dans la combinaison, le dégagement d'électricité qui résulte de leur action chimique produit l'équivalent d'électricité.* Ainsi, la quantité d'électricité mise en jeu ne dépendrait que du corps qui joue le rôle d'acide.

L'ensemble de ces considérations conduit donc à cette conséquence remarquable que les équivalents des corps dégagent en se combinant la même quantité d'électricité. On peut rappeler à cette occasion que, d'après Dulong et Petit, les équivalents des corps, pour s'échauffer de 1 degré, exigent la même quantité de chaleur.

Les effets de la décomposition électro-chimique en proportions définies varient suivant la température, la nature du dissolvant et celle du composé dissous, suivant la nature des électrodes et l'intensité du courant.

Si plusieurs sels sont mélangés, l'action décomposante, tout en ayant lieu en proportions définies, ne se porte pas simultanément sur les deux sels ; l'action du courant peut s'exercer sur l'un à l'exclusion de l'autre ; mais, si l'on augmente la proportion de ce dernier, on peut arriver à obtenir sa décomposition à l'exclusion du premier.

Ce phénomène a été appelé par M. Becquerel l'*influence des masses*. Comme exemple, nous citerons les expériences suivantes :

Quand on soumet à l'action du courant constant de quelques couples ordinaires des dissolutions contenant une partie de nitrate d'argent, et deux, quatre, huit, seize, trente-deux, soixante-quatre parties de nitrate de cuivre, dans cent parties d'eau distillée, le nitrate de cuivre ne commence à être décomposé que lorsqu'il s'en trouve plus de soixante parties pour une de nitrate d'argent.

En continuant à augmenter la proportion de nitrate de cuivre, on arrive à un terme où le dépôt renferme des quantités atomiques égales de cuivre et d'argent ; on a alors dans la dissolution soixante-sept parties de nitrate de cuivre pour une d'argent. Quand il y a quatre-vingt-six parties de nitrate de cuivre pour une de nitrate d'argent, on obtient un dépôt électro-chimique contenant une partie d'argent et deux parties de cuivre.

Cette influence des masses ne se fait sentir que si la quantité de liquide employée reste la même pour le même courant ; car, les molécules n'étant plus à la même distance, le rapport des masses peut varier à mesure qu'on étend la dissolution. Les résultats sont les mêmes avec une pile de dix, vingt, trente éléments ; mais on conçoit que, si l'on dépasse une certaine limite d'intensité pour le courant électrique, on finirait par décomposer en partie ou en totalité les deux substances en dissolution.

Faraday a reconnu que, dans le dégagement de gaz provenant de la décom-

position de l'eau, il y avait souvent proportionnellement plus d'hydrogène que d'oxygène; cela provenait de la solubilité de ce dernier gaz. On peut, en se servant de fils comme électrodes et d'une dissolution de potasse, s'opposer à la disparition du gaz. Il se forme aussi, au pôle positif, de l'eau oxygénée; ce qui fait disparaître une partie du gaz, en vertu d'actions secondaires. C'est ce qu'ont montré des expériences de MM. Jamin, Leblanc, Soret, et Meidinger.

MM. Daniell et Miller ont signalé les premiers une inégalité de décomposition aux deux pôles de la pile. En séparant en deux parties, au moyen d'une membrane, un vase contenant de l'eau acidulée traversée par un courant faible, il ne se dégage pas de gaz, et l'acide est en excès au pôle positif. En substituant à l'eau acidulée des dissolutions salines, de sulfate de cuivre ou de zinc, par exemple, le métal déposé au pôle négatif provient uniquement du sulfate qui se trouve dans la cuve où plonge cette électrode.

M. Pouillet a fait des observations du même genre en opérant la décomposition d'une dissolution de chlorure d'or dans des tubes en U. MM. Hittorf et d'Almeida sont arrivés à des résultats semblables. Ce dernier a analysé les phénomènes dont il est question, et il est arrivé à montrer que, dans le cas où l'on observait des différences d'effets aux deux pôles, la réduction des matières provenait d'une action secondaire due à l'hydrogène naissant : dans ce cas, l'eau seule était directement décomposée par le courant; dans d'autres, le sel seul était décomposé. Il a montré qu'avec les sels neutres, ce dernier effet était obtenu; mais que, s'ils étaient même légèrement acides, l'eau était, en général, décomposée plus facilement que les sels. On comprend que, si l'un et l'autre de ces effets ont lieu à la fois, on peut avoir des quantités inégales et variables de décomposition aux deux pôles.

La loi de décomposition chimique des liquides en proportions définies exige que toute l'électricité qui passe soit efficace pour les décomposer. Faraday, à l'origine de ses recherches, avait admis que des courants peuvent toujours être suffisamment affaiblis pour traverser l'eau sans la décomposer. M. Matteucci montra qu'en augmentant la dimension des électrodes, on affaiblissait assez le courant électrique, pour que l'iodure de potassium ne présentât pas d'iode au pôle positif. M. Foucault a appuyé cette manière de voir. Il en est de même de M. Despretz, qui a montré que de faibles courants pouvaient traverser pendant longtemps l'eau sans qu'il y eût apparence de décomposition. M. Masson a émis une opinion du même genre, en montrant que l'électricité formée dans un appareil d'induction pouvait passer à travers l'alcool et faire bouillir le liquide sans qu'il y eût trace de décomposition.

Mais il est un fait observé par M. Becquerel, en 1846, et qui consiste en ce que le moindre courant, la moindre décharge, même celle qui pourrait résulter du frottement d'un bâton de gomme laque contre la laine, suffit pour polariser les lames qui servent d'électrodes, et leur donner le pouvoir de produire un courant inverse du premier, preuve de la présence sur les lames des gaz oxygène et hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. Si les bulles gazeuses ne se dégagent pas, c'est que les gaz restent en dissolution et se dispersent par diffusion jusque dans l'atmosphère.

MM. de la Rive et Buff sont arrivés à la même conclusion.

Cette dernière objection est la plus sérieuse qu'on ait faite contre la conductibilité propre des liquides; cependant on voit qu'en supposant même que cette conductibilité existe, et qu'il passe des traces d'électricité sans action efficace quand le courant est très faible, ce fait n'infirmerait pas la loi des décompositions électro-chimiques en proportions définies; car rien n'indique que l'effet ait lieu au moment où l'intensité devient suffisante pour que le courant électrique passe en décomposant abondamment la combinaison, et qu'à ce moment toute l'électricité n'agisse pas efficacement.

Électrode soluble. — Les lames métalliques qui servent à transmettre les courants dans les dissolutions, suivant leur nature, peuvent influer sur les effets observés. Si les lames de ces électrodes sont inoxydables, comme l'or, le platine, le charbon, les gaz peuvent se dégager facilement. Si elles sont oxydables, au pôle négatif il n'y a aucune action chimique; mais, au pôle positif, elles sont attaquées par les acides transportés. Il se forme de nouveaux composés qui se déposent sur les lames ou se dissolvent; ils peuvent également réagir sur la dissolution et donner lieu à des effets secondaires.

Cette action produite à l'électrode positive, formée d'un métal oxydable, donne lieu à un effet qui a été mis à profit en galvanoplastie et dans les applications électro-chimiques de l'électricité. Ainsi, supposons que l'on décompose une dissolution de sulfate de cuivre avec deux lames de cuivre pour électrodes. La lame négative se couvrira de cuivre; la lame positive recevra de l'oxygène et de l'acide sulfurique, qui, en se combinant avec le cuivre, formeront du sulfate de cuivre, lequel se dissoudra. Si donc la lame négative augmente de poids, la lame positive diminuera dans la même proportion. La perte de poids de la lame positive devrait être égale à l'augmentation de poids de la lame négative; mais, en cherchant à vérifier ce résultat par l'expérience, on trouve des différences provenant d'actions secondaires, de sous-sels qui se forment au pôle positif, de mélanges d'oxyde qui se précipitent avec le métal au pôle négatif, et, probablement, parce qu'une petite partie de l'acide sulfurique est décomposée. Néanmoins, on opérant comme il vient d'être dit, on peut maintenir une dissolution à peu près au même degré de saturation.

Travail chimique des piles. — Il résulte des considérations exposées plus haut, qu'en tous les points du parcours d'un courant électrique, le travail chimique est le même. Ce travail doit évidemment être équivalent à celui qui se produit spontanément dans la pile par l'effet des affinités chimiques, et qui donne lieu au dégagement d'électricité. Ainsi, en faisant usage d'un couple simple, zinc amalgamé, platine, la quantité de zinc dissous dans le couple est équivalente au travail chimique engendré au dehors. Il en est de même des divers couples, pourvu que l'on emploie un zinc amalgamé, qui n'est pas sensiblement attaqué lorsque le circuit n'est pas fermé.

Dans les couples à courants constants, à deux métaux et à deux liquides, l'effet est encore le même; mais il faut estimer toutes les réactions chimiques intérieures. On trouve alors que la quantité de zinc dissous correspond, à peu près proportionnellement à l'équivalent chimique, à la quantité de métal

décomposé par le courant électrique traversant une dissolution d'un sel métallique quelconqne.

Lorsqu'on fait usage d'une pile dont le groupement sert à obtenir un dégagement continu d'électricité en quantité convenable et avec une tension suffisante, on doit observer que, pour un équivalent d'électricité produit, chaque couple consomme un équivalent de zinc.

Nous renvoyons pour plus de détails aux *Recherches sur les piles voltaïques*, par M. Ed. Becquerel (*Annales du Conservatoire des arts et métiers*, t. I, p. 148). Il résulte de ces recherches, que les couples à deux liquides consomment un peu plus de zinc que ne l'indique la théorie.

Emploi de l'électricité comme moyen d'analyse chimique. — Les méthodes électro-chimiques permettent de faire de véritables analyses. Ainsi, lorsqu'on décompose électro-chimiquement des dissolutions contenant du plomb ou du manganèse, ces métaux se suroxydent au pôle positif, de sorte qu'il est facile de séparer ainsi le manganèse du fer et le plomb de l'argent ou du cuivre.

On peut également séparer l'or d'une dissolution qui contient du cuivre, du fer ou du plomb. En employant un appareil simple, on prendra pour électrode positive une lame du métal que l'on veut laisser dans la dissolution. Enfin, comme on l'a vu plus haut, on peut faire usage de la loi des masses, qui permet de retirer d'une dissolution une substance à l'exclusion des autres.

Électrolyse des substances organiques. — L'électrolyse des composés organiques a été l'objet de nombreux travaux. Davy le premier soumit à l'action de la pile diverses substances végétales ; avec une feuille de laurier il obtint au pôle positif de l'acide cyanhydrique. M. Becquerel, en soumettant l'amidon à l'action d'un couple, a obtenu de la soude au pôle négatif; il en a été de même en opérant avec de la gomme arabique. Le mucilage de graine de lin n'a donné que de la potasse.

MM. Pelletier et Couerbe, en faisant agir sur de l'opium des courants d'une grande intensité, obtinrent au pôle négatif de la morphine.

L'alcool anhydre ne conduit pas l'électricité ; une trace de potasse lui donne une conductibilité suffisante pour permettre l'électrolyse. M. Connel a obtenu, dans ces circonstances, de l'hydrogène au pôle négatif, et de l'oxygène qui produisait au pôle positif des réactions secondaires. L'éther n'a donné aucun résultat.

En mélangeant à l'alcool de l'acide chlorhydrique, M. Riche a obtenu de l'hydrogène au pôle positif et au pôle négatif de l'aldéhyde, de l'acide acétique et de l'acide chloracétique. M. Jaillard, en ajoutant à l'alcool de l'acide sulfurique ou de la potasse, a obtenu également de l'aldéhyde au pôle négatif.

M. Kolbe, en électrolysant l'acétate de potasse a obtenu de l'acide carbonique et du méthyle au pôle positif. Le valérate de potasse lui a donné du butyle. Avec un mélange de valérate et d'œnanthylate de potasse, M. Wurtz a isolé parmi les hydrocarbures qui se produisent, un hydrure de décyle particulier, le butyle-hexyle.

M. Kekulé a électrolysé les sels des acides succinique, fumarique, maléique, bromo-maléique. Le succinate de soude a donné de l'acide carbonique et de l'éthylène au pôle positif, les acides fumarique et maléique ont donné de l'acétylène.

M. Berthelot a décomposé un acide tribasique, l'acide aconitique ; il s'est formé de l'oxyde de carbone mélangé d'un peu d'acétylène.

M. Bourgoin a fait des recherches étendues sur l'électrolyse de divers acides organiques et de leurs sels. L'acide formique et les formiates donnent de l'acide carbonique au pôle positif, et de l'hydrogène au pôle négatif. L'acide benzoïque ne fournit que de l'oxygène. Les benzoates sont oxydés ; il se forme de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et un peu d'acétylène. Le tartrate neutre de potasse donne de la crème de tartre et de l'acide carbonique.

M. Friedel, avec un mélange d'acétone et d'eau, a obtenu, outre l'acide carbonique, des acides acétique et formique.

M. Connel pensait que dans l'électrolyse de l'alcool et des diverses solutions alcooliques qu'il avait étudiées, l'eau de l'alcool était seul décomposée, et que les éléments libres produisaient des réactions secondaires. M. Bourgoin a conclu au contraire de ses expériences que l'eau ne joue dans l'électrolyse des acides que le rôle de dissolvant et d'hydratant.

Citons encore quelques expériences de M. Renard, qui a étudié l'action de l'oxygène électrolytique sur les alcools vinique et méthylique. Avec le premier il a obtenu du formiate d'éthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétal et du monoéthylate d'éthylidène ; avec le second, de l'acide acétique, du formiate de méthyle, du méthylal et de l'acétate de méthyle. La même action oxydante sur la glycérine a produit des acides formique et acétique de l'acide glycérique et de l'aldéhyde glycérique.

Divers expérimentateurs ont électrolysé les sels d'aniline qui s'oxydent au pôle positif et se colorent.

Les quelques exemples qui précèdent suffisent à montrer l'intérêt de ces phénomènes. La complexité des réactions ne permet pas, quant à présent, de formuler aucune règle précise ; on peut seulement dire que lorsque l'électricité passe au travers d'un composé de nature organique en provoquant la décomposition de celui-ci, les éléments acides se rendent au pôle positif, les éléments basiques au pôle négatif, et que les éléments mis en liberté donnent lieu eux-mêmes à des réactions secondaires avec les corps étudiés, de manière à former des produits que les méthodes chimiques n'ont parfois pas la faculté d'obtenir.

TROISIÈME PARTIE

FORMATION DE DIVERS CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS AVEC LE CONCOURS DES FORCES ÉLECTRIQUES.

Les méthodes que nous allons décrire ont été imaginées par M. Becquerel, depuis 1827, et appliqués par lui à la formation d'un très grand nombre des substances minérales que l'on rencontre dans la nature. Pour les détails relatifs à la préparation de chaque corps, nous renvoyons à ses *Éléments d'électrochimie;* nous nous bornerons ici à décrire les méthodes générales, et à citer comme exemple quelques-unes des applications les plus intéressantes.

Bucholz a montré qu'en mettant dans un verre ou une éprouvette une dissolution métallique aussi neutre que possible, par exemple du nitrate de cuivre, et versant dessus, avec la plus grande précaution, de l'eau distillée ou de l'eau acidulée, de manière que les liqueurs restent séparées, si l'on vient à plonger lentement dans l'éprouvette une lame de cuivre, on voit, quelques heures après, le bout de la lame plongeant dans la dissolution métallique se couvrir d'un précipité de cuivre. L'effet électro-chimique produit est dû à un courant électrique provenant de la réaction de l'eau sur le métal.

La lame est donc le pôle négatif d'un couple qui décompose la dissolution métallique. La réaction mutuelle des liquides produit également un courant dont le sens est le même que le premier et qui s'ajoute à celui-ci. Bucholz en avait conclu que les métaux forment avec leurs propres dissolutions et l'eau, des circuits électriques dont l'action précipite le métal. Mais cette conclusion n'est pas générale, car le zinc, le fer et l'étain, avec la dissolution de leurs sulfates, donnent des résultats inverses : ces dissolutions attaquent plus le métal que ne le fait l'eau ; l'extrémité de la lame plongée dans la dissolution métallique s'oxyde au lieu de se couvrir d'un précipité métallique.

Lorsqu'on emploie une lame d'étain, une dissolution concentrée de protochlorure de ce métal, et de l'eau à la partie supérieure, le dépôt métallique se produit à la partie supérieure de la lame, dans la région qui est environnée d'eau, car le métal est moins attaqué par l'eau que par le protochlorure.

Le cuivre avec le protochlorure de cuivre donne des résultats de même sens que l'étain : on a un dépôt de cuivre à la partie supérieure au lieu d'avoir ce dépôt à la partie inférieure

Rappelons encore l'expérience suivante : sur une lame de fer nouvellement

décapée on répand une solution de sulfate de potasse. En s'oxydant aux dépens de l'eau et de l'air, le fer prend l'électricité négative, l'eau l'électricité positive ; le couple ainsi formé est assez énergique pour décomposer le sulfate de potasse. Les produits formés sont du proto-sulfate de fer et de la potasse, qui se combine avec l'acide carbonique de l'air. Le sulfate de fer forme avec le sulfate de potasse un sel double qui se détruit à mesure que le métal s'oxyde.

Les mêmes phénomènes ont lieu avec les chlorures de potassium et de sodium. On peut même retirer très simplement du carbonate de soude d'une dissolution de chlorure de sodium, en y plongeant des morceaux de fer ou de fonte ; il se forme lentement des chlorures de fer, et le carbonate de soude monte à la surface des parties métalliques qui ressortent de la dissolution. Ce procédé pourrait se prêter à une exploitation industrielle.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SUBSTANCES INSOLUBLES.

Un des principes les plus féconds, dus à M. Becquerel, a été de soumettre à l'action continue d'un courant électrique des substances insolubles, et de faire intervenir le temps dans les réactions. Alors que l'on n'observe aucun effet immédiatement appréciable, l'action de l'électricité continuée sans interruption pendant des mois et des années permet d'obtenir des composés cristallisés semblables à ceux que l'on rencontre dans la nature.

1° Appareils simples.

Formation des oxydes de cuivre cristallisés. — On prend un tube fermé par un bout, ou une éprouvette : on introduit au fond du bioxyde noir de cuivre, on verse ensuite une dissolution de nitrate de cuivre, et l'on plonge dans la solution, jusqu'au fond du vase, une lame de cuivre ; puis on ferme le tube hermétiquement. Au bout de quelques jours on aperçoit sur la partie de la lame qui n'est pas en contact avec l'oxyde, de petits cristaux octaédriques rouges de protoxyde de cuivre. Ces cristaux augmentent de volume et peuvent atteindre, au bout de quelque temps, 1 à 2 millimètres de côté. Outre ces cristaux, il se dépose sur la lame du cuivre métallique cristallisé en octaèdres. Quelquefois aussi avant l'apparition du protoxyde de cuivre on aperçoit des points noirs de bioxyde anhydre. A mesure que se produisent ces dépôts, la dissolution se décolore, et finit par ne plus contenir que du nitrate d'ammoniaque qui se dépose parfois sur la lame en aiguilles cristallines.

Il convient d'entrer dans quelques détails sur le mécanisme probable de ces transformations successives. Lorsqu'une solution de nitrate de cuivre est en contact avec le bioxyde de cuivre, celui-ci se change en sous-nitrate, et la portion de liquide en contact avec l'oxyde devient de moins en moins saturée. On a donc deux dissolutions inégalement saturées en présence, et contenant une lame de cuivre ; comme dans les expériences citées plus haut il se produit un courant électrique qui, en vertu de la lenteur des réactions que nous venons d'analyser, peut durer plusieurs années. Le bout de la lame en contact avec le bioxyde est le pôle positif et la portion de la lame en contact avec la solution supérieure le pôle négatif.

Or, comme le courant ne peut avoir qu'une faible intensité, surtout en commençant, il ne décompose qu'en partie le nitrate de cuivre, il se dépose du protoxyde de cuivre sur la partie négative de la lame ; les éléments de l'acide ni-

trique et les éléments de l'eau qui est décomposée par le courant donnent de l'ammoniaque qui avec l'acide nitrique non décomposé donne du nitrate d'ammoniaque.

Dans les premiers instants de l'opération la différence de densité des dissolutions est très petite : c'est alors qu'on voit apparaître quelquefois du bioxyde sur la lame de cuivre. Si l'intensité du courant est plus grande on voit se former le protoxyde de cuivre ; enfin, lorsque le liquide qui mouille le bioxyde de cuivre n'est plus que de l'eau, le courant possède sa plus grande intensité et il se dépose des cristaux de cuivre métallique.

On voit donc que cette méthode donne des produits différents, par cela même que l'intensité du courant électrique développé varie insensiblement sans qu'on ait besoin d'avoir recours à des appareils particuliers. On peut prouver de diverses manières que, dans cette série d'opérations, il n'y a aucun dégagement de gaz. Le procédé le plus simple est de fermer les tubes de la lampe ; après les diverses réactions la pression intérieure n'a pas augmenté.

Oxydes de plomb. — Dans un tube semblable à celui qui a servi à faire l'opération précédente, on met au fond de la litharge en poudre, on verse au-dessus une dissolution peu étendue de sous-acétate de plomb, on plonge dans le liquide une lame de plomb qui descend jusqu'au fond du tube et l'on ferme hermétiquement celui-ci. Peu à peu la lame de plomb se recouvre de petites aiguilles d'hydrate de plomb métallique en lamelles brillantes, et il se forme des cristaux présentant la forme de dodécaèdres à faces pentagonales, ce sont des cristaux de protoxyde de plomb anhydre.

On peut obtenir ce composé par une autre méthode que nous décrirons plus loin.

Chlorures simples. — Au fond d'un tube on met du protochlorure de mercure, puis au-dessus de l'eau on plonge jusqu'au fond une lame de cuivre et l'on ferme le tube. Cette lame ne tarde pas à s'amalgamer, et il se forme en même temps du protochlorure de cuivre qui cristallise en tétraèdres sur la lame.

Sulfures. — On introduit dans un tube fermé par un bout une petite quantité de sulfure noir de mercure, on verse par-dessus du chlorure de magnésium, on plonge jusqu'au fond une lame de plomb, et l'on ferme hermétiquement le tube. Au bout de trente à quarante jours on observe sur la lame un dépôt mince doué de l'éclat métallique, qui s'en détache et présente du côté de la lame des petits cristaux octaédriques ayant l'aspect de la galène ou sulfure de plomb.

Formation des amalgames. — Dans l'expérience précédente si l'on remplace la lame de plomb par une lame de cuivre on obtient des cristaux d'amalgame de cuivre. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers.

On a répété l'expérience citée plus haut avec le protochlorure de mercure, le cuivre et l'eau. Le tube étant imparfaitement fermé, il s'est formé dans l'eau

du protoxyde de cuivre et des cristaux d'amalgame de cuivre en prismes droits rhomboïdaux.

L'amalgame de plomb s'obtient cristallisé dans les mêmes conditions.

Citons encore quelques exemples montrant la décomposition de substances insolubles en contact avec l'eau et un métal oxydable.

Les carbonates de cuivre et d'argent en contact avec l'eau sont décomposés par des lames de fer, de plomb ou de cuivre.

Les silicates des métaux, dont les oxydes sont facilement réductibles, sont également décomposés dans ces circonstances. Le silicate de cuivre est décomposé par les lames de fer et de plomb, l'oxyde métallique est réduit et la silice se dépose sous forme gélatineuse. Si l'on opère avec une lame de zinc, il se produit des effets particuliers. La lame ne tarde pas à prendre une couleur bleue, due à des petits tubercules qui font effervescence avec les acides et donnent des sels de cuivre; il se forme dans ces circonstances du cuivre métallique très divisé et du bioxyde de cuivre anhydre dont une partie se combine à l'acide carbonique que contient l'eau.

Les arséniates et les phosphates des métaux oxydables ont été soumis avec succès au même mode d'expérimentation, particulièrement les sous-arséniates et le sous-phosphate d'argent.

Avec l'arséniate d'argent une lame de plomb ou de cuivre, et l'eau distillée, on a eu, dans un appareil simple, des cristaux d'arséniate de plomb ou d'arséniate de cuivre.

On peut, du reste, opérer sur des composés insolubles qui ne contiennent pas d'oxyde métallique. L'iodure de soufre, l'eau et une lame de plomb donnent de l'iodure de plomb cristallisé. Une lame d'étain substituée au plomb se couvre rapidement d'aiguilles de periodure d'étain.

2° Appareils composés.

Dans les appareils simples que nous venons de décrire, l'électricité mise en jeu était due aux réactions mêmes des corps en présence. Pour un grand nombre de combinaisons le courant électrique, développé dans ces circonstances, n'est pas assez énergique, et il faut avoir recours à d'autres procédés. Le plus simple consiste à plonger dans les liquides deux métaux, inégalement altérables, de manière à former un couple fournissant de l'électricité. On peut faire usage de deux métaux et de deux liquides et former ainsi un couple à courant constant de très longue durée; enfin on peut associer plusieurs de ces couples, ou même faire usage d'une pile plus ou moins puissante indépendante de l'appareil.

La disposition suivante a servi à obtenir un grand nombre de résultats intéressants . dans un tube en U on a introduit au fond du kaolin humide, rendu conducteur par un liquide ; on a ainsi une cloison conductrice perméable que l'on termine par deux petits tampons de coton pour empêcher que les liquides ne délayent le kaolin. Dans l'une des branches on verse une dissolution métallique et l'on y plonge une lame conductrice. Dans l'autre on met la dissolution

saline que l'on veut étudier, et l'on y plonge une lame de métal convenablement choisi. Le système des deux lames et des deux liquides constitue une pile à courant constant qui peut fonctionner pendant longtemps.

On peut également faire usage d'autres dispositions ; nous les décrirons en traitant de la formation de divers composés.

Parmi celles-ci, il en est une très simple qui consiste à plonger dans une dissolution saline deux métaux inégalement altérables, par exemple une lame métallique autour de laquelle est enroulée un fil de platine ou de cuivre. Voici quelques exemples de l'application de cette méthode.

Dans une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse renfermant de la silice, on plonge un couple plomb-cuivre disposé comme il vient d'être dit. Le plomb s'altère lentement, le protoxyde de plomb se dissout d'abord et, lorsque la dissolution est saturée, il se dépose sur le plomb des cristaux de protoxyde de plomb anhydre.

L'oxyde de zinc s'obtient de la même manière à l'état cristallisé, en plongeant un couple zinc-cuivre dans une dissolution de potasse contenant soit de la silice, soit de l'alumine. Les cristaux qui se déposent sont formés d'oxyde de zinc hydraté.

On peut obtenir l'hydrate de peroxyde de plomb par la méthode suivante :

L'appareil se compose d'un bocal en verre contenant de l'acide nitrique, et d'un diaphragme en porcelaine dégourdie contenant une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse. Au moyen de deux lames de platine plongeant dans les liquides on fait passer le courant d'un couple à courant constant, de telle sorte que la lame qui plonge dans la potasse communique avec le pôle positif de la pile. Comme dans la pile à gaz oxygène, l'oxygène se rend dans la dissolution alcaline, réagit sur le protoxyde de plomb qui se dépose sous forme de peroxyde hydraté ou de peroxyde anhydre selon l'intensité du courant.

M. Ed. Becquerel a observé que lorsqu'on décompose, à l'aide du courant électrique fourni par quelques couples à acide nitrique, et de deux lames de platine, des solutions aqueuses de nitrites de plomb à la température de 80 à 100 degrés, on obtient au pôle négatif un dépôt grisâtre d'un sous-oxyde de plomb. Le dépôt a présenté la composition Pb^3O^2. Ce serait un oxyde intermédiaire entre le sous-oxyde Pb^2O et le protoxyde PbO, ou peut-être une combinaison des deux.

Pour obtenir électro-chimiquement l'hydrate de zinc cristallisé, il faut employer un procédé différent de celui qui a été mis en usage pour les oxydes de cuivre et de plomb.

On prend deux flacons, l'un renfermant une dissolution d'oxyde de zinc dans la potasse, l'autre une dissolution saturée de nitrate de cuivre ; puis on établit la communication entre les deux dissolutions au moyen d'un tube de verre recourbé rempli d'argile humectée d'une solution de nitrate de potasse ; on plonge une lame de plomb dans la dissolution alcaline et une lame de cuivre dans l'autre solution, et l'on établit une communication entre les deux lames. On a alors un couple voltaïque, la solution alcaline réagit sur le plomb, et il en résulte un courant électrique qui décompose le nitrate de cuivre. L'oxygène et l'acide nitrique se rendent dans la solution de potasse où ils forment du nitrate

de potasse et de l'oxyde de plomb. Cet oxyde se dissout dans la potasse et remplace peu à peu l'oxyde de zinc qui cristallise sur la lame de plomb en prismes aplatis disposés en roses.

La méthode décrite plus haut pour obtenir le peroxyde de plomb permet de former les peroxydes de manganèse et de fer. Pour ce dernier corps on fait usage d'une dissolution ammoniacale de protoxyde de fer, le peroxyde formé ne pouvant être mis en présence d'une dissolution acide sans se combiner avec l'acide.

Lorsqu'on plonge dans de l'acide chlorhydrique et hors du contact de l'air une lame d'argent, le métal n'est pas sensiblement attaqué ; mais si l'on vient à mettre la lame d'argent en contact avec un corps bon conducteur, tel que le charbon, le courant électrique très faible qui prend naissance augmente l'altération de la lame d'argent, et donne lieu à la formation du chlorure d'argent qui cristallise en octaèdres. L'hydrogène se dégage, il se combine probablement au carbone ; si l'on opère dans un tube fermé, la tension du gaz devient bientôt suffisante pour le briser.

Si l'on substitue une lame de cuivre à la lame d'argent, la lame se recouvre de protochlorure de cuivre. Le liquide change de couleur, devient brun foncé, et le carbone est attaqué.

Formation des doubles combinaisons.

Les méthodes électro-chimiques permettent d'obtenir des doubles combinaisons que les procédés chimiques ordinaires n'ont pas toujours la faculté de produire, parce qu'ils peuvent rarement laisser les éléments en présence réagir lentement dans les conditions voulues.

Doubles chlorures. — Un tube en U est rempli d'argile à sa partie inférieure, comme nous l'avons dit plus haut ; dans une des branches on verse une solution de sulfate ou de nitrate de cuivre, dans l'autre du chlorure de sodium, et l'on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre ; on ferme les ouvertures. Par suite de la réaction mutuelle des deux liquides et de l'action du chlorure de sodium sur le cuivre, il se produit un courant électrique qui décompose le nitrate de cuivre ; des cristaux de cuivre se déposent lentement sur la lame de cuivre qui plonge dans la dissolution du sel de cuivre. L'acide nitrique et l'oxygène transportés dans l'autre branche donnent une énergie nouvelle aux réactions chimiques de ce côté ; il se forme du protochlorure de cuivre qui se combine avec le chlorure de sodium de la dissolution, et la combinaison double cristallise en tétraèdres sur la lame de cuivre. L'acide nitrique et l'oxygène aident à la décomposition d'une partie du chlorure de sodium pour former du chlorure de cuivre, et donnent lieu à du nitrate de soude dans la dissolution.

Le sel ammoniac, les chlorures de potassium, de calcium, de baryum et de strontium donnent lieu à des produits analogues qui cristallisent en tétraèdres réguliers. Ces doubles combinaisons sont formées d'un équivalent de chacun des chlorures.

L'argent et le plomb donnent des doubles chlorures isomorphes avec les chlorures précédemment cités. Quant aux autres métaux, ils ne donnent pas toujours des produits semblables. Le double chlorure de potassium et d'étain, par exemple, cristallise en aiguilles prismatiques.

Sulfures, doubles sulfures. — On obtient des sulfures et des doubles sulfures métalliques cristallisés au moyen de l'appareil précédent en associant en tension plusieurs tubes en U de manière à former une pile.

Chaque appareil est formé d'une dissolution de nitrate de cuivre avec une lame de cuivre et d'une solution de proto sulfure ou de persulfure de potassium, dans laquelle plonge une lame de métal oxydable. On voit alors au bout de quelque temps se déposer des cristaux de cuivre sur la lame de cuivre, et des sulfures cristallisés sur l'autre lame métallique. On obtient ainsi des cristaux de sulfure d'argent, de plomb, de cuivre, etc.

Dans la préparation du sulfure de cuivre par le persulfure de potassium il se forme un sulfure double de potassium et de cuivre, qui, si l'action électrique se prolonge, se décompose et donne du sulfure de cuivre cristallisé.

Iodures et doubles iodures. — En substituant dans l'appareil précédent une solution d'iodure de potassium au sulfure et en faisant usage d'une lame de plomb, on obtient d'abord un iodure double de potassium et de plomb, qui se transforme ensuite en deuto iodure de plomb. On forme de la même manière l'iodure d'argent.

Citons encore les combinaisons suivantes :

Double bromure de potassium et de cuivre (cristaux tétraédriques) ; double bromure de potassium et de cuivre (cristaux blancs aciculaires); double iodure de potassium et d'argent et iodure d'argent ; double iodure de potassium et de cuivre et iodure de cuivre ; cyanure de plomb ; double chlorure de sodium et d'antimoine.

Nous ne multiplierons pas davantage ces exemples qui montrent toute la fécondité des méthodes électro-chimiques.

Action de l'électricité à toute tension sur les substances insolubles.

En faisant agir pendant plus ou moins longtemps sur des substances insolubles le courant électrique d'une pile composée d'un grand nombre d'éléments, on reproduit une partie des phénomènes obtenus avec les appareils simples que nous venons de décrire, et, en outre, on peut opérer des décompositions qui avaient résisté à l'action d'un courant électrique d'une tension relativement faible.

Les premières observations de décomposition des corps insolubles sont dues à Davy qui a montré qu'en décomposant l'eau pure avec un couple, et en faisant usage d'électrodes d'or, s'il arrive que celles-ci touchent le verre, on observe au pôle négatif la présence de la soude et de la potasse, ce qui montre que le verre a été décomposé. En soumettant directement à l'action d'un courant éner-

gique divers minéraux il put obtenir leur décomposition ; dans presque tous les cas il constata la présence de la soude ou de la potasse. Il décomposa entre autre le marbre, le fluorure de calcium, divers sulfates, parmi lesquels le sulfate de chaux et le sulfate de baryte.

Dix ans après les premiers travaux de M. Becquerel sur la formation des substances minérales cristallisées dans les appareils simples décrits précédemment, M. Crosse entreprit une longue série d'expériences ayant pour but de former ces divers composés par l'action prolongée du courant d'une très forte pile. M. Crosse est arrivé ainsi à reproduire une partie des substances obtenues par M. Becquerel. Parmi celles-ci, il en est une particulièrement intéressante, le quartz, qui n'a pas été obtenue jusqu'ici à l'état cristallin dans les appareils simples. M. Crosse, en décomposant de l'acide fluo-silicique et le silicate de potasse par le courant d'une pile formée d'un grand nombre d'éléments, vit se former des prismes hexaèdres surmontés d'une pyramide et ressemblant au quartz ; mais comme ces cristaux présentent une dureté beaucoup moindre que le quartz, ne rayent pas le verre et perdent parfois leur transparence, leur identité avec le quartz n'a pas été établie.

Formation de la silice et de l'alumine hydratées.—M. Becquerel, en essayant d'obtenir électrolytiquement la silice a formé des hydrophanes artificielles dont les propriétés sont intéressantes. On obtient des hydrates de silice de la manière suivante : On prend une dissolution parfaitement saturée de silice dans la potasse, exempte de sesqui-carbonate, et marquant 30 degrés à l'aéromètre. Cette dissolution peut être soumise directement aux opérations électrochimiques ou être préalablement étendue d'eau ; les produits obtenus présentent un état moléculaire variable avec la concentration des dissolutions. On décompose ces dissolutions avec une pile à sulfate de cuivre ; l'électrode négative est formée d'une lame de platine plongeant dans un vase poreux plein de la dissolution à étudier ; ce vase plonge lui-même dans un autre contenant la même dissolution, et où vient aboutir un fil de platine qui forme l'électrode positive. Le vase poreux a pour but de retenir la potasse qui se rend au pôle négatif et de l'empêcher d'attaquer la silice qui se dépose au pôle positif. Avec dix couples à sulfate de cuivre la silice se dépose lentement sur le fil positif en couches concentriques translucides. Si l'on prend une dissolution marquant 12 degrés aréométriques l'action est rapide ; en deux heures le nodule de silice peut atteindre un centimètre de diamètre, c'est une masse transparente et opaline. En deux jours on a obtenu des nodules de la grosseur d'un œuf de poule. Avec quarante couples la silice est plus compacte et moins transparente. En soumettant à l'expérience des dissolutions d'un degré supérieur à 30 degrés, la décomposition est plus lente, la silice devient plus dense et perd l'aspect opalin.

On a dit plus haut que la dissolution de silicate de potasse devait être exempte de sesquicarbonate de potasse. Si l'on ajoute ce sel par petites quantités dans les dissolutions étudiées, la silice déposée perd de sa cohésion, et il arrive un moment où ce dépôt est tout à fait gélatineux, de sorte que l'on peut

obtenir tous les degrés de cohésion, depuis l'état gélatineux jusqu'à une dureté suffisante pour rayer le verre après dessiccation.

Le dépôt de silice obtenu électrolytiquement se fendille en se desséchant; il raye alors le verre. La masse desséchée est opaque et blanche, mais aussitôt en contact avec l'eau elle devient translucide comme une belle hydrophane. Le phénomène se reproduit indéfiniment en faisant sécher la silice et la plongeant dans l'eau.

Cette silice en contact avec une dissolution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, de nitrate de cobalt dans l'ammoniaque ou d'oxyde de nickel, prend des colorations bleues ou vertes qui sont stables et indiquent une véritable combinaison. La quantité d'eau de combinaison qui se trouve dans la silice électrique est moindre que dans l'hydrate SiO^3,HO; si l'on ajoute à cette différence celles qui sont relatives à la dureté, à l'hydrophanité, à la faculté que possède la silice électrique de se combiner aux oxydes métalliques de toute autre manière que la silice SiO^3, on en tirera la conséquence qu'elles diffèrent l'une de l'autre et n'ont de commun que la solubilité dans une solution alcaline et la propriété de ne pas présenter le phénomène de la double réfraction.

En prenant pour électrode positive un fil d'aluminium, et pour électrode négative une lame de platine, la décomposition du silicate de potasse a donné un hydrate d'alumine mélangé de silice. Cet hydrate raye le quartz ; sa composition se rapproche de celle du diaspore (Al^2O^3,HO), mais il n'est pas cristallisé comme ce minéral, on obtient seulement une masse vitreuse.

Les expériences de décomposition avec l'aide d'un courant électrique puissant peuvent être variées à l'infini. Les diverses réactions qui se produisent sont généralement les mêmes que celles qui ont lieu dans les appareils simples, et il nous semble inutile de multiplier les exemples.

Parmi les résultats qui ont été obtenus par M. Becquerel, nous citerons la formation de certains composés cristallisés, par exemple l'arséniure de cobalt obtenu en décomposant l'arséniate de ce métal; la formation d'acide sulfhydrique par la décomposition électro-chimique des sulfures.

Le sulfure de carbone, bien qu'il soit un des plus mauvais conducteurs liquides que l'on connaisse, peut être décomposé par la pile : on le met en suspension dans l'eau, en parties très ténues. Cet état de division extrême facilite sa décomposition : il se produit du côté positif de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique, et du côté négatif des hydrogènes carbonés et des sulfhydrates dont les bases sont fournies par les vases ou par la réaction due à l'hydrogène naissant. On peut recueillir les gaz en coiffant les électrodes de deux éprouvettes remplies de liquide. La décomposition, d'abord lente, s'accélère progressivement parce que l'acide sulfurique formé se dissout dans l'eau et augmente sa conductibilité.

Enfin nous rappellerons comment l'électrolyse des composés salins a permis de retirer les métaux des alcalis et des terres. Nous avons mentionné les découvertes de Davy, les préparations du potassium, sodium, calcium, baryum, strontium, etc. Parlons de quelques métaux qui ont pu être obtenus par les actions lentes, le magnésium et l'aluminium.

Magnésium. — Le magnésium avait été isolé en petite quantité par Davy. M. Bussy l'a préparé à l'état compact par des procédés chimiques. M. Becquerel a pu l'obtenir cristallisé; il opérait avec du chlorure de magnésium en magma, en contact avec une lame de platine communiquant avec une pile. Le chlorure de magnésium est placé dans un entonnoir fermé par de l'argile humectée de sel marin et plongé dans un flacon où se trouve une dissolution étendue de sel marin dans laquelle plonge une lame de zinc en relation avec le pôle positif de la pile. Il se forme sur la lame négative un dépôt de cristaux octaédriques de magnésium.

Plus tard M. Bunsen a préparé en grand le magnésium par l'électrolyse du chlorure de magnésium fondu à la température rouge.

Aluminium. Tous les physiciens en tête desquels on doit placer Davy avaient essayé de retirer l'aluminium de l'alumine sans y réussir. Davy signale dans une expérience l'apparition de globules contenant vraisemblablement de l'aluminium et du fer.

Ce métal a été préparé pour la première fois à l'état cristallin par M. Becquerel au moyen de l'un des appareils électro-chimiques décrits plus haut.

Dans un tube en U préparé comme il a été dit, on a versé d'un côté une dissolution très concentrée de chlorure d'aluminium, de l'autre de l'eau salée. On plonge dans l'eau salée une lame de zinc que l'on relie à un fil de platine qui vient plonger dans le chlorure d'aluminium. Ce fil se recouvre peu à peu de cristaux brillants d'aluminium, renfermant un peu de fer.

M. H. Sainte-Claire Deville a préparé l'aluminium à l'état de pureté en décomposant par la pile du chlorure double d'aluminium et de sodium. Nous n'entrerons pas dans le détail de cette préparation.

Citons encore la formation de quelques corps simples.

Silicium. — Le silicium n'avait pu être retiré de la silice par Davy. On peut l'obtenir de la manière suivante due à M. Becquerel. On prend deux tubes fermés à leur partie inférieure par un tampon poreux d'argile humectée d'eau salée, et plongeant dans un bocal contenant de l'eau salée. Dans l'un des tubes on verse une dissolution saturée de chlorure de sodium, et l'on y plonge une lame de zinc, dans l'autre une dissolution de silice gélatineuse dans l'acide chlorhydrique du commerce, et l'on y plonge une lame de platine que l'on réunit métalliquement à la lame de zinc. La lame de platine se couvre peu à peu de lamelles cristallines de silicium renfermant un peu de fer qui provient des impuretés de l'acide chlorhydrique employé. En substituant à la solution de silice une dissolution de fluorure de silicium dans l'alcool, M. Golding-Bird obtint du silicium exempt de fer.

Soufre. — Le soufre cristallisé, semblable au soufre natif, a été obtenu par M. Becquerel dans les appareils décrits précédemment. Nous avons déjà cité plusieurs réactions dans lesquelles le soufre se sépare. On obtient facilement des cristaux de soufre en prenant deux bocaux de verre; dans l'un on verse une solution de sulfate de cuivre, dans l'autre une solution alcoolique de sulfo-carbonate de potasse, puis on établit la communication

entre les deux liquides, d'une part avec un tube de verre rempli d'argile humectée d'une solution de nitrate de potasse, et de l'autre avec un arc métallique composé de deux lames, l'une de cuivre plongeant dans le sulfate de cuivre, l'autre de plomb, dans le sulfo-carbonate. Le sulfate de cuivre est décomposé, il se forme divers produits, entre autres du soufre qui cristallise en octaèdres sur la lame de plomb.

En décomposant par le courant d'une pile avec des électrodes en platine une dissolution concentrée d'acide sulfhydrique on obtient du soufre au pôle positif. En électrolysant l'acide sulfureux le soufre se dépose au pôle négatif. M. Berthelot avait observé que dans les deux cas l'état du soufre n'est pas le même : le premier est cristallisable et soluble dans le sulfure de carbone, le second amorphe et insoluble.

En décomposant par la pile une solution aqueuse d'acide sulfoxyarsénique, M. Cloëz a obtenu au pôle positif du soufre mou, élastique et insoluble, comme celui qui se dépose au pôle négatif avec l'acide sulfureux. En décomposant une dissolution saturée d'acide sulfhydrique, par un courant électrique d'intensité variable, M. Cloëz a observé que le soufre déposé au pôle positif est en partie insoluble dans le sulfure de carbone, et que la proportion de soufre soluble augmente à mesure que la décomposition est plus lente.

De quelques résultats singuliers, obtenus par l'électrolyse. Absorption de l'hydrogène par le palladium. — Le palladium présente la propriété d'absorber des quantités considérables d'hydrogène ; une lame de ce métal absorbe 376 volumes à la température ordinaire et 643 volumes à 90°. Cette absorption est encore augmentée si l'on se sert du palladium comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée. Un fil de palladium peut, dans ces conditions, absorber 936 fois son volume d'hydrogène. La densité du palladium diminue alors et devient 11,79 au lieu de 12,38. On peut chasser le gaz soit par la chaleur et en faisant le vide, soit en l'employant comme électrode positive. Le métal alors, au lieu de revenir à sa densité primitive, se contracte. Graham, à qui l'on doit la plupart des observations sur l'occlusion de l'hydrogène par le palladium, admettait que l'on obtenait un *alliage* de palladium et d'*hydrogénium,* l'hydrogène se comportant comme un métal. L'hydrogène occlus dans le palladium jouit d'affinités très énergiques, aussi quelques savants ont-ils émis l'hypothèse d'un état allotropique de l'hydrogène, mais on n'a pas, jusqu'ici, de preuves suffisantes pour appuyer cette manière de voir.

Antimoine fulminant. — L'électrolyse des solutions d'antimoine donne lieu à deux sortes de dépôts, l'un cristallin, l'autre amorphe et explosible. M. Gore a observé que si l'on électrolyse une dissolution concentrée de protochlorure d'antimoine en prenant pour électrode positive une lame d'antimoine et pour électrode négative une lame de cuivre, il se forme sur cette dernière un dépôt blanc amorphe qui, sous l'influence d'un choc ou du frottement d'un corps dur, éclate en fragments avec une explosion accompagnée de fumées blanches, d'un dégagement de chaleur et quelquefois d'effets lumineux.

On peut obtenir l'antimoine fulminant par l'électrolyse d'autres dissolutions

d'antimoine ; en général les dissolutions doivent être concentrées. Les fumées blanches qui accompagnent l'explosion sont dues à une petite quantité de chlorure, bromure ou iodure d'antimoine, suivant le mode de préparation du corps fulminant, emprisonné dans le dépôt d'antimoine amorphe, et peut-être formant avec l'antimoine une combinaison instable. M. Boettger a attribué la formation du corps explosible à une combinaison instable entre l'antimoine et l'hydrogène électrolytique.

L'électrolyse des solutions étendues d'antimoine donne au pôle négatif un dépôt cristallin.

Actions lentes à diverses températures.

Formation de l'aragonite. — On obtient la chaux carbonatée prismatique en faisant réagir pendant plusieurs années à la température ordinaire des lames de sulfate de chaux sur une dissolution de bicarbonate de soude. Les cristaux se présentent sous la forme de deux pyramides très aiguës, opposées base à base et formant un dodécaèdre très aigu.

En opérant à 100° et dans des tubes fermés, on obtient en quelques jours l'aragonite cristallisée sous sa forme primitive de prismes rectangulaires droits avec deux biseaux sur chaque base. L'appareil se compose d'un tube épais dans lequel on introduit des lames de gypse, une solution de bicarbonate de soude qui remplit la moitié du tube, et au-dessus de la dissolution un peu de sulfure de carbone. On ferme le tube à la lampe et on le place dans une étuve à 100°. Dans ces conditions la pression dans le tube s'élève à quatre ou cinq atmosphères, mais il reste à savoir si le sulfure de carbone agit par la pression qu'il exerce sur les solides et les liquides ou d'une autre manière. En dix jours les cristaux d'aragonite atteignent 1 millimètre de côté.

Protoxyde de cuivre. — On a vu précédemment comment on obtenait dans un appareil simple du protoxyde de cuivre cristallisé, par la décomposition du nitrate de cuivre qui finit par se transformer en nitrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on opère à 100°, il se dépose des cristaux de sous-azotate de cuivre. Cependant si l'on supprime la couche de bioxyde qui est au fond du tube, et si l'on plonge simplement dans le nitrate une lame de cuivre ou mieux un couple cuivre et platine, il se produit alors dans les mêmes conditions de température des cristaux de protoxyde très nets.

On voit par ces exemples que dans des conditions différentes de température les effets obtenus peuvent être différents. La plupart du temps, en opérant à la température et à la pression ordinaires avec des appareils électro-chimiques simples, les composés formés sont des doubles combinaisons qui cristallisent et peuvent ensuite se dédoubler peu à peu.

Il n'en est plus de même vers 100°. Les doubles combinaisons ne se forment pas la plupart du temps et l'on voit tout de suite apparaître les combinaisons simples. On observe ces faits, par exemple, avec les iodures et bromures de plomb, de cuivre et d'argent.

De quelques actions lentes.

Parmi les résultats obtenus par M. Becquerel il se présente quelques phénomènes de substitution très remarquables, dans lesquels les forces électriques jouent peut-être un rôle important, mais leur influence semble moins manifeste que dans les phénomènes dont nous venons de parler. Nous en citerons quelques exemples.

Nous avons rappelé plus haut le mode de formation de l'aragonite en faisant agir pendant longtemps une solution de bicarbonate de soude sur du gypse. Lorsqu'on met en digestion de la craie ou un morceau de calcaire grossier des environs de Paris, dans une dissolution neutre de nitrate de cuivre, le carbonate de chaux se couvre d'une couche de sous-nitrate de cuivre.

Si l'on vient à plonger un morceau de calcaire recouvert de sous-nitrate de cuivre, comme il vient d'être dit, dans une solution saturée de phosphate d'ammoniaque, le sous-sel est décomposé et il se dépose lentement du phosphate de chaux cristallisé et des cristaux bleuâtres d'un double phosphate de cuivre et d'ammoniaque.

En faisant réagir pendant des années sur des cristaux de gypse une solution d'arséniate d'ammoniaque, on obtient de l'arséniate de chaux (CaO,AsO^5) sous forme de cristaux aciculaires très fins, présentant un aspect nacré.

Si l'on plonge un morceau de calcaire grossier, poreux, dans une solution de nitrate de cuivre, il se forme, comme on vient de le voir, un dépôt de sous-nitrate de cuivre en cristaux aciculaires, tandis qu'il se dissout du nitrate de chaux et qu'il se dégage de l'acide carbonique. En prenant ce morceau de calcaire et le mettant dans une solution de bicarbonate de soude, on commence quelques heures après à voir les cristaux prendre d'abord une teinte bleue, puis devenir vert foncé. On a obtenu alors du carbonate bibasique de cuivre ou malachite ($2\,CuOCO^2 + 2\,HO$). Si on laisse l'action se prolonger dans le bicarbonate de soude, il se forme un double carbonate de soude et de cuivre de couleur bleue. On transforme ce double carbonate en malachite par une nouvelle immersion dans le nitrate de cuivre.

On obtient également avec la plus grande facilité le cuivre sous-sulfaté ou brochantite en plongeant pendant plusieurs mois un morceau de calcaire poreux dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ces faits très intéressants, et nous allons parler maintenant d'une classe nouvelle de phénomènes où interviennent d'une manière toute spéciale les surfaces de contact entre les solides et les liquides.

CHAPITRE II

DES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES

La première expérience qui, en 1866, conduisit M. Becquerel à la découverte des phénomènes qu'il a appelés électrocapillaires, est la suivante : On prend un tube fermé à la lampe à son extrémité inférieure, et sur la paroi duquel est pratiquée une fêlure; on y verse une dissolution de nitrate de cuivre et on plonge le tube dans une éprouvette contenant une dissolution de monosulfure de sodium ; on a soin que les liquides dans le tube et dans l'éprouvette aient à peu près le même niveau. Peu de temps après on commence à apercevoir sur la paroi de la fissure située du côté de la dissolution de nitrate de cuivre un dépôt de cristaux de cuivre métallique, qui augmente progressivement.

Ainsi, alors que les deux dissolutions mélangées donnent un précipité de sulfure noir, ce précipité ne se forme pas dans la fêlure, mais les actions électriques qui se développent donnent lieu à la réduction du cuivre métallique. Nous analyserons, du reste, plus loin le mécanisme de cette réduction.

Les dissolutions de sulfate, de chlorure et d'acétate de cuivre se comportent de même. La rapidité de la réduction dépend de la largeur de la fissure et du degré de concentration des dissolutions. Si la fente est relativement large, c'est-à-dire à quelques millièmes de millimètre d'écartement, on obtient du sulfure de cuivre en lamelles ou en stalactites.

Le nitrate d'argent, et le monosulfure de sodium donnent lieu à des effets semblables. Lorsque la fente n'a pas une largeur uniforme, il se dépose aussi, dans la dissolution d'argent, des petites masses de sulfure d'argent, vides à l'intérieur, et d'où partent des filaments d'argent, qui s'étendent dans la dissolution de nitrate.

Les dissolutions de plomb et d'étain donnent les mêmes résultats. Les métaux réduits se sulfurent facilement, surtout si les fentes dépassent une certaine largeur. Il arrive aussi quelquefois, lorsque les dépôts formés rétrécissent la fissure, que les sulfures sont décomposés et que les métaux sont réduits.

Les dissolutions de nickel et de cobalt donnent de même dans les tubes fêlés des dépôts métalliques. On a obtenu également la réduction de l'or.

Pour donner plus d'étendue aux phénomènes produits dans les espaces capillaires, on a employé divers appareils. L'un d'eux consiste en deux plaques de verre ou de quartz, appliquées l'une contre l'autre par des presses en caoutchouc durci : l'une des dissolutions pénètre dans l'espace entre les deux plaques par une ouverture centrale pratiquée dans l'une d'elles, et les deux plaques baignent dans l'autre dissolution. On obtient ainsi facilement les réductions qui se produisent dans les tubes fêlés. Le métal réduit entre les

lames se présente sous forme de dendrites très curieuses. On peut, du reste, en serrant plus ou moins les presses, faire varier l'épaisseur de la couche liquide au sein de laquelle se produisent les effets.

En mesurant la résistance électrique au moyen d'un courant électrique traversant les espaces capillaires, on peut, comme l'a montré M. Ed. Becquerel, obtenir une valeur approchée de la largeur de ceux-ci. La limite inférieure des espaces capillaires mesurés a été $0^{mm},000161$. Cette mesure a été déduite de la couleur, des dépôts métalliques qui présentaient les teintes des anneaux colorés. Avec une fente de $0^{mm},06$, la réduction métallique a encore lieu.

Aux tubes fêlés et aux plaques superposées, on peut substituer des diaphragmes poreux. On a employé notamment le papier parcheminé, le sable, le verre ou le quartz pilé, et des tampons de plâtre gâché avec du sable ou du quartz. Ces diaphragmes doivent être tels que le mélange des dissolutions soit très lent à s'effectuer. On obtient ainsi la réduction de la plupart des métaux.

Avec un diaphragme formé d'une colonne de sable, si celle-ci est assez longue, on voit nettement la séparation des métaux dans un mélange de plusieurs sels. Une dissolution, à parties égales, de nitrate de cuivre et de nitrate d'argent, donne d'abord exclusivement de l'argent en dendrites. Le cuivre n'apparaît que longtemps après.

La nature des parois des intervalles capillaires ne paraît exercer aucune influence sur les phénomènes que nous venons de décrire.

Si, au lieu d'opérer avec un tube fêlé, on prend un tube non fêlé, fermé à sa partie inférieure avec du papier parcheminé, on obtient des effets assez curieux, notamment avec la dissolution de nitrate de cuivre. La face en contact avec la dissolution métallique se recouvre peu à peu de cuivre métallique formant une couche poreuse, qui augmente peu à peu d'épaisseur et finit par remplacer la cloison de papier parcheminé.

Théorie des réductions métalliques dans les espaces électrocapillaires. — Revenons à la première expérience citée plus haut : prenons un tube fêlé contenant une dissolution de nitrate de cuivre et plongeant dans une dissolution de monosulfure de sodium. Si l'on plonge dans chacune des dissolutions un fil de platine et qu'on mette ceux-ci en relation avec les extrémités d'un galvanomètre, on observe un courant continu. Ce courant électrique est dû à la réaction mutuelle des deux dissolutions en contact dans la fissure du tube. L'appareil constitue une pile à deux liquides, dans laquelle la fêlure remplace les vases poreux dont on se sert habituellement ; seulement, en raison de la très faible section de la fente, cette pile a une résistance intérieure très considérable.

On peut faire encore l'expérience suivante : on plonge dans les deux dissolutions les extrémités d'un même fil de platine ; en quelques instants, le bout qui plonge dans la dissolution métallique commence à se couvrir de cuivre alors qu'il ne s'en dépose plus dans la fissure. Ce fait s'explique facilement ; le courant électrique, dont nous venons de constater l'existence, décompose le nitrate de cuivre, et ce métal se dépose sur l'électrode négative. Si l'on vient à enlever le fil de platine, aussitôt on voit le cuivre commencer à se déposer sur les parois de la fêlure.

Pour expliquer ce phénomène, il faut admettre que les parois de la fêlure, ou plutôt la couche liquide qui adhère par capillarité à ces parois, se comporte comme un corps beaucoup meilleur conducteur que les dissolutions. Cette couche liquide ferme donc le circuit électrique comme le ferait une lame métallique dans un des couples simples dont nous avons parlé plus haut, et l'on voit se produire des phénomènes de réduction tout à fait semblables.

L'hypothèse que nous venons de faire relativement à la grande conductibilité de la couche liquide, qui adhère aux parois de la fente, semble conforme à la réalité, car M. Ed. Becquerel a montré que la conductibilité des liquides renfermés dans des tubes capillaires ne varie pas proportionnellement à la section et qu'elle est toujours plus grande que ne l'indique le diamètre des tubes; ce qui tend à montrer que la couche liquide, qui adhère par capillarité aux parois des tubes, possède une densité plus grande et une conductibilité meilleure que les dissolutions elles-mêmes.

On voit donc que les réductions obtenues dans les espaces capillaires sont dues à un phénomène électrique. Si ces réductions ne se produisent pas lorsque l'on réunit les dissolutions par un fil de platine, c'est que celui-ci est encore beaucoup meilleur conducteur; presque toute l'électricité circule par le fil, et il ne passe le long des parois de la fente qu'un très faible courant incapable de provoquer la réduction du sel métallique. Aussitôt le fil supprimé, le métal apparaît dans la fissure.

La force électromotrice qui prend naissance dans ces appareils dépend uniquement des réactions chimiques, qui s'opèrent entre les dissolutions en présence, dans les espaces capillaires.

Formation de divers composés au moyen des appareils électrocapillaires

D'après ce que nous venons de voir, les appareils électrocapillaires peuvent être assimilés à des appareils électrochimiques simples ne contenant que des conducteurs liquides. La plupart des corps que l'on obtient dans les appareils simples peuvent être reproduits dans les appareils électrocapillaires. En voici quelques exemples :

Amalgames. — Dans un tube fêlé, on verse un mélange de nitrate d'argent et de nitrate de mercure en proportions atomiques égales. On plonge le tube dans une dissolution de monosulfure de sodium ; il se dépose sur la paroi intérieure du tube, le long de la fente, des cristaux d'amalgame d'argent.

L'amalgame de cuivre s'obtient dans des conditions tout à fait semblables.

Oxydes et sels divers. — Pour les réductions métalliques, nous avons toujours indiqué l'usage du monosulfure de sodium, en raison de la force électromotrice considérable due à la réaction de ce corps sur les composés métalliques. Si, à cette dissolution, on en substitue une autre, la diminution dans l'intensité du courant produit peut devenir telle, que l'on n'observe plus de

réduction métallique. Une dissolution de potasse caustique permet de réduire lentement l'or et l'argent.

En opérant avec une dissolution de silicate ou d'aluminate alcalin et des dissolutions métalliques ou salines, on n'obtient plus les métaux, mais des oxydes hydratés et cristallisés et des combinaisons de ces oxydes.

Pour ces expériences, on emploie des tubes fermés par une cloison en papier parcheminé ou en collodion desséché.

Oxydes de cuivre hydraté. — On fait usage d'une dissolution de silicate ou d'aluminate de potasse et d'une autre de nitrate de cuivre. Les cristaux bleus aciculaires, biréfrigents d'oxyde de cuivre hydraté, se déposent sur la paroi négative de la cloison dans la dissolution métallique.

Les oxydes de plomb, de zinc, de cobalt et de nickel sont produits de la même manière.

Il arrive quelquefois que la silice et l'alumine traversent la cloison et forment des silicates et aluminates métalliques.

Silicate de chaux cristallisé. — On obtient ce produit dans la réaction du silicate de potasse sur l'acétate de chaux par l'intermédiaire du papier parcheminé.

Aluminate de chaux cristallisé. — On place dans le tube du chlorure de calcium et dans l'éprouvette de l'aluminate de potasse, et l'on voit se déposer, sur la paroi agissant comme électrode négative du couple électrocapillaire, une croûte cristalline d'aluminate de chaux.

On obtient de même l'aluminate de magnésie au moyen du chlorure de magnésium.

Chromate de plomb. — Une dissolution de bichromate de potasse séparée par une cloison de papier parcheminé d'une dissolution de plombite de potasse donne en peu de temps, sur la face de la cloison en contact avec le bichromate, des aiguilles rouge orangé de chromate de plomb. Il se forme également deux autres chromates, l'un plus jaune et l'autre rouge foncé. En outre, sur la face de la cloison en contact avec le plombite de potasse, on voit se former, au bout de quelque temps, des cristaux de chromate de plomb.

Spath fluor. — Une dissolution de fluorure d'ammonium, séparée d'une dissolution de chlorure de calcium par une cloison de papier parcheminé ou de collodion séché, a donné lieu à un dépôt cristallin de fluorure de calcium. Les cristaux deviennent opalins en séchant, et reprennent leur transparence au contact de l'eau. Ce sont des hydrophanes.

Nous arrêterons ici l'énumération des effets si curieux obtenus dans les appareils électro-capillaires. Ajoutons cependant que, ceux-ci constituant de véritables piles, lorsqu'on offre à l'électricité un circuit meilleur conducteur que les fissures ou les cloisons poreuses, on peut accoupler ensemble plusieurs

appareils pour produire des réductions plus énergiques. On obtient alors les mêmes effets qu'avec les appareils électrochimiques composés, dont il a été question plus haut.

L'exposé des principaux phénomènes qui constituent l'électro-chimie montre quel lien intime existe entre le travail moléculaire qui s'effectue dans les réactions chimiques et le dégagement d'électricité qui les accompagne. Les quantités d'électricité, comme les quantités de chaleur développées dans les mêmes réactions, donnent une mesure du travail effectué.

Cette question est, certes, l'une des plus importantes de la science de l'électricité; mais, à côté de celle-ci, il en est une autre qui mérite également toute notre attention : c'est la simplicité avec laquelle on peut mettre en jeu les forces électriques, et reproduire, avec l'aide du temps, la plupart des substances minérales naturelles. Les *actions lentes* et les *phénomènes électro-capillaires* semblent nous avoir mis sur la voie des procédés que la nature emploie pour former les substances minérales cristallisées.

TABLE DES MATIÈRES

DEUXIÈME PARTIE

EFFETS DE L'ÉLECTRICITÉ

CHAPITRE Ier

Action des décharges électriques.

CHAPITRE II

Action des courants électriques.

TROISIÈME PARTIE

FORMATION DE DIVERS CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS AVEC LE CONCOURS DES FORCES ÉLECTRIQUES

CHAPITRE Ier

Action de l'électricité sur les substances insolubles. — Actions lentes.

CHAPITRE II

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

CAPILLARITÉ [1]

PAR M. A. TERQUEM

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

I. — On sait depuis fort longtemps que les liquides placés dans des tubes étroits ou *capillaires* n'obéissent pas aux lois générales de l'hydrostatique.

Des exceptions analogues se présentent le long des parois des vases qui contiennent les liquides, toutes les fois, en un mot, que les molécules liquides ne sont pas entourées de molécules identiques. On donna par suite le nom de capillarité à la partie de la physique qui s'occupe de l'étude de tous ces phénomènes exceptionnels. Outre les recherches nombreuses expérimentales sur les lois des phénomènes capillaires, des théories mathématiques furent données par Clairaut, Laplace, Poisson, Gauss et Thomas Young. La théorie proposée par ce dernier, au commencement de ce siècle, eut d'abord peu de succès; mais, aujourd'hui, elle est adoptée par presque tous les physiciens; elle a l'avantage d'être plus simple, plus élémentaire, plus physique et de rendre compte de tous les faits aussi clairement que les autres théories.

II. — Avant d'aborder l'étude des phénomènes capillaires, je rappellerai sommairement les propriétés générales des liquides. Ceux-ci se distinguent des solides par la mobilité de leurs molécules, ce qui leur permet de prendre la forme des vases qui les contiennent. Si l'on déforme un corps solide, il se développe entre les molécules des forces élastiques ayant pour effet de ramener ces dernières à leurs positions d'équilibre. Ces forces sont, suivant le mode de déformation, de trois espèces :

Répulsives, si l'on a comprimé le corps;

Attractives, si l'on soumet le corps à une traction;

Tangentielles ou de *glissement*, quand le corps est soumis à une torsion ou à un effort tendant à en faire glisser une partie par rapport à l'autre.

Les liquides jouissent des deux premières forces élastiques, puisque, d'une part, ils sont compressibles; on peut, en outre, dans une faible mesure, soumettre une colonne liquide à une traction. Quand on plonge, en effet, une tige de verre dans de l'eau et qu'on la soulève ensuite au-dessus du niveau du liquide, elle entraîne avec elle une petite colonne de liquide soumise évidemment à une véritable traction, tant que cette colonne adhère à la tige et au liquide; mais

[1] Cette notice est extraite d'une étude plus étendue sur la capillarité qui paraîtra prochainement.

elle se rompt rapidement dès que la tige de verre est un peu trop soulevée. La propriété, du reste, que possèdent les liquides de propager les vibrations sonores, de la même façon que les solides et les gaz, c'est-à-dire par ondes condensées et dilatées, démontre évidemment qu'il doit se produire des forces attractives, quand les distances des molécules sont rendues plus grandes qu'à l'état d'équilibre. Mais ce qui distingue essentiellement les liquides des solides, c'est l'absence totale ou presque totale de résistance au glissement ou au roulement des molécules les unes autour des autres. De là découlent les propriétés suivantes, d'où l'on déduit les principes fondamentaux de l'hydrostatique et qui sont :

1° Les pressions des liquides contre les parois des vases qui les contiennent, ou à l'intérieur sur un élément plan (portion d'une paroi fictive) sont toujours perpendiculaires à ces surfaces.

2° Si l'on exerce une pression sur la surface libre d'un liquide, cette pression se transmet intégralement dans tous les sens ; en un mot, quand un liquide est comprimé, il reste *homotrope*, c'est-à-dire monoréfringent et jouit des mêmes propriétés dans toutes les directions (un corps solide, déformé, en général devient hétérotrope et biréfringent).

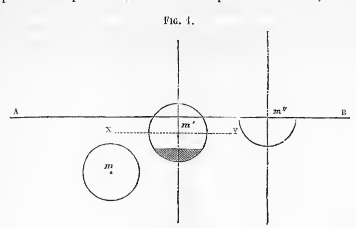
3° Autour d'un même point dans un liquide s'exercent, dans toutes les directions, des pressions égales et de sens contraires, ayant la même valeur, quelle que soit cette direction.

Ces propriétés fondamentales des liquides s'expliquent facilement, si l'on admet qu'autour d'une molécule quelconque, dans l'intérieur du liquide, les autres molécules en très grand nombre, renfermées dans une sphère de rayon infiniment petit (le rayon d'activité moléculaire), sont disposées d'une manière identique dans toutes les directions. Mais évidemment il n'en sera plus de même pour les molécules situées dans le voisinage immédiat de la surface libre, ou des parois, ou d'un autre liquide. Les actions moléculaires, si intenses, dont la valeur propre disparaît dans l'intérieur du liquide, parce qu'elles se font équilibre, peuvent, dans ces conditions, donner naissance à des forces très considérables qui produisent toutes les perturbations qui constituent l'ensemble des phénomènes capillaires.

III. — *Tension superficielle des liquides.* — Soit AB la surface libre d'un liquide (fig. 1) et m une molécule assez éloignée de la surface libre ; menons autour de cette molécule une sphère de rayon ρ très petit nommé rayon d'activité moléculaire, sphère qui renferme toutes les molécules dont l'action sur le centre est appréciable. Comme il a été dit plus haut, la régularité de constitution de cette sphère détermine l'égalité des pressions et l'identité de toutes les propriétés du liquide autour de cette molécule. Mais si la molécule est située à une distance de la surface moindre que ρ, en m' par exemple, cette régularité de constitution n'existe plus ; car il y a encore symétrie par rapport à un plan vertical mené par la molécule et non par rapport à un plan horizontal ou oblique, puisque l'action de la calotte sphérique inférieure remplie de liquide (en supposant celui-ci homogène) n'est pas contrebalancée. Cette hétérogénéité va en augmentant jusqu'à ce que la molécule soit située en m'' dans la surface elle-même. Il résulte de ce fait qu'à partir de la surface libre, il doit exister une

couche de liquide d'une constitution particulière et d'une certaine épaisseur où l'égalité des propriétés dans toutes les directions, c'est-à-dire l'homotropie du liquide, ne peut plus exister. Si l'on admet que les molécules soient soumises à des forces attractives réciproques, il faudra pour la molécule m', par exemple, que la portion de liquide située au-dessus du plan horizontal XY, mené par le

Fig. 1.



centre de la sphère, contrebalance l'attraction de tout l'hémisphère inférieur; or, une force attractive ne peut se développer entre des molécules qu'autant que celles-ci s'écartent les unes des autres. Il résulte donc de là que :

Dans la couche superficielle la densité doit être moindre qu'à l'intérieur du liquide, et dans cette couche doit exister entre les molécules une certaine tension.

Dans le sens de la perpendiculaire à la surface, cette tension est équilibrée par l'attraction des couches profondes, qui est la cause déterminante de cette tension; mais il n'en est plus de même parallèlement à la surface, où la constitution du liquide est la même dans toutes les directions.

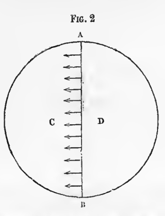
Les molécules qui constituent les couches superficielles d'un liquide sont donc soumises à une traction ou tension réciproque dirigée parallèlement à la surface, qui décroît progressivement avec la profondeur de la couche considérée; toutes ces couches réunies ont néanmoins, à cause de la rapidité avec laquelle décroissent les actions moléculaires, une épaisseur inappréciable. Généralement, on considère toutes ces forces parallèles comme se composant en une seule appliquée dans la surface même du liquide, et qu'on nomme *tension superficielle du liquide.*

Pour avoir la valeur numérique de cette force, supposons la surface libre d'un liquide divisée en deux parties par une ligne droite (fig. 2). La surface est ainsi séparée en deux parties C et D. Si l'on suppose détruite la tension superficielle de C, par exemple, il faudra appliquer par chaque millimètre de cette droite une certaine force que l'on considère comme représentant la valeur de la tension superficielle du liquide.

Tout se passerait donc comme si, suivant l'hypothèse proposée par Young, pour l'explication des phénomènes capillaires, la surface libre des liquides était recouverte d'une membrane élastique toujours tendue, avec une tendance con-

tinue à se contracter et à avoir une aire minima. Toutefois, ce qui distingue cette membrane fictive d'une véritable membrane solide, c'est : 1° son adhérence absolue au liquide qu'elle recouvre ; 2° sa tension variable en réalité dans l'étendue de son épaisseur, quelle que petite que soit cette dernière ; 3° mais surtout, ainsi que le fait remarquer avec raison Hagen, c'est que la tension est constante, quelle que soit l'étendue de la surface, et ne dépend que du second milieu avec lequel le liquide est en contact. L'expansion de la surface libre se fait par l'arrivée de molécules intérieures dans la couche superficielle ; la con-

Fig. 2



traction amène l'effet inverse. On peut donc admettre, comme l'ont fait Maxwel et Van der Mennsbrugghe, que les liquides, outre l'énergie interne calorifique, possèdent encore dans la couche qui les limitent, une espèce d'énergie particulière. Par suite, toute modification de la forme de la masse d'un liquide, amenant nécessairement une modification correspondante de l'étendue de la surface qui le limite, ne peut avoir lieu sans production ou absorption d'un travail réel, soit fini, soit infiniment petit, travail qui doit donner naissance, ainsi que l'a fait voir M. Van der Mennsbrugghe, à des effets thermiques et électriques mesurables dans certaines circonstances.

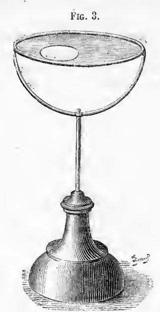
IV. — *Démonstration expérimentale de la tension superficielle.* — L'expérience vient démontrer l'existence réelle de cette tension, dont les considérations précédentes faisaient prévoir l'existence. Il est commode d'employer surtout dans ce but les lames minces qu'on peut obtenir avec certains liquides particuliers tels que l'eau de savon, ou mieux une dissolution formée d'eau 100 gr., savon de Marseille desséché 1 gr., 5 à 2 grammes, et glycérine ou sucre blanc 30 grammes. Ici, en effet, la masse du liquide renfermé entre les deux surfaces étant très faible, le liquide peut être considéré comme dénué de pesanteur, et les tensions superficielles de ces surfaces sont les seules forces qui entrent en jeu.

1° Si l'on plonge dans une dissolution de savon le bord d'un entonnoir, et qu'on retire ce dernier, on voit se former une membrane plane qui se dirige vers le col, quelle que soit la position de l'entonnoir, ce qui est dû évidemment à la tension de la membrane formée et à sa tendance à la contraction.

2° On produit une membrane plane dans un anneau de fil de fer soutenu par

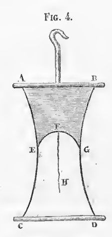
un pied (fig. 3,) en plongeant cet anneau dans l'eau de savon et le retirant lentement. On dépose dans cette membrane un bout de fil de soie dont les deux bouts ont été liés ensemble et qui a été préalablement imbibé du même liquide. Puis, avec un morceau de papier buvard, on perce la membrane à l'intérieur du con-

Fig. 3.



tour formé par le fil. Aussitôt ce fil prend la forme circulaire, sous l'influence des tractions exercées par le liquide extérieur; la surface persistante tendant à avoir la surface minima, évidemment la surface enlevée doit être maxima, ce qui arrive quand le contour est circulaire (Van der Mennsbrugghe).

Fig. 4.

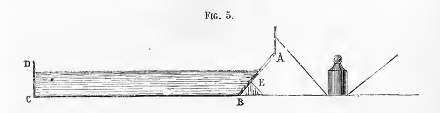


On prend un cadre rectangulaire formé de deux tiges rigides AB et CD reliées par deux fils flexibles AC et BD (fig. 4) ; on plonge tout le système dans

une cuvette contenant le liquide saponique et on le retire lentement; il s'y forme une lame verticale qui maintient soulevée la tige CD et donne aux fils latéraux la forme d'arcs de cercle. Au milieu de ces fils en E et G, on a noué les extrémités d'un troisième fil EFG, portant un fil FH en son milieu. Tant que la lame existe entière, le fil EFG a une forme irrégulière et pend vers le bas; mais si l'on détruit la lame qui existe entre le fil EFG et la tige CD, le fil se relève instantanément et prend la forme d'un arc de cercle. En tirant le fil FH, on peut déformer la lame et le fil EFG; dès qu'on cesse la traction, le fil reprend la forme circulaire et la lame redevient plane, c'est-à-dire que la lame subsistante AEFGB coïncide avec la surface à aire minima qu'on peut mener dans le contour employé.

4° Il était intéressant de reconnaître si la surface libre d'un liquide en grande masse jouit de la même propriété ; car dans les expériences précédentes, on avait recours uniquement à des lames minces formées de liquides jouissant, pour ainsi dire, de propriétés exceptionnelles ; c'est ce qu'a fait M. Dupré de Rennes, de la manière suivante. Un vase peu profond (fig. 5), dont la coupe verticale est représentée en ABCD, a trois de ses parois latérales fixes. La quatrième AB consiste en une lame métallique mince bien droite, légèrement oblique en dehors et simplement posée en B sur le fond du vase. Un petit appendice E empêche cette lame de tomber ; un léger fil de lin fixé à un fil rigide soudé

Fig. 5.



à la lame est maintenu tendu par un poids. La lame AB ayant été mise en place, on verse de l'eau dans le vase jusqu'au bord de la lame AB ; on brûle le fil et aussitôt la tension superficielle du liquide fait tourner la lame autour de sa base et la jette en dedans, malgré la poussée hydrostatique qui tend à produire un mouvement en sens contraire.

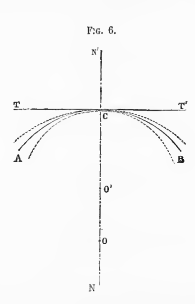
5° On saupoudre de grès fin la surface du mercure enfermé dans un vase un peu profond et en un point quelconque, on enfonce une baguette de verre bien propre. Tout se passe comme si le grès se trouvait sur une membrane qui recouvrirait le mercure. La poussière est entraînée avec la baguette et peut disparaître complètement, si le vase est assez profond. Avec de l'eau dont on saupoudre la surface de lycopode, on peut répéter la même expérience, seulement la baguette doit être légèrement graissée (M. Duclaux).

Ces diverses expériences démontrent donc que cette tension des molécules superficielles des liquides a une existence aussi réelle que la pesanteur ou la tension d'un ressort. A. Dupré et M. Van der Mennsbrugghe, l'ont même mesurée directement en unité de poids. Toutes les théories qui font dépendre les phénomènes capillaires de l'action du ménisque terminal, telles que celles de

Laplace, de Poisson, de Gauss, en admettent implicitement l'existence, quoique la faisant dériver d'actions moléculaires moins bien définies. Puisque cette tension intervient dans tous les phénomènes capillaires, ceux-ci peuvent inversement servir à en mesurer la valeur avec plus de précision qu'on ne peut le faire par des mesures directes.

V. — *Pression normale exercée par les surfaces courbes.* — Quand la surface libre du liquide est plane, la tension superficielle étant parallèle à cette surface, ne peut en rien augmenter ou diminuer la pression atmosphérique transmise au reste du liquide ; mais si cette surface est courbe, il en résulte une pression ou une traction normale à la surface, suivant que celle-ci est convexe

Fig. 6.



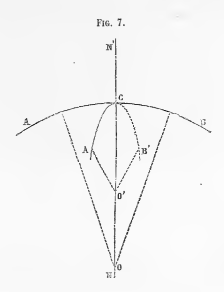
ou concave. Pour faire comprendre comment cette action dépend de la forme de la surface, il est nécessaire de donner quelques définitions relatives à la courbure d'une ligne et d'une surface. Soit ACB (fig. 6), une courbe quelconque ; menons en C la normale NCN' et la tangente TT'. Puis des divers points de la normale CN décrivons des circonférences. Celles dont les centres seront très éloignés sur CN seront comprises entre la tangente TT' et la courbe ; celles dont les centres seront très rapprochés de C seront intérieures ; entre ces deux séries, il y en a une qui se confond avec la courbe dans une certaine étendue. Le centre de cette circonférence est le centre de courbure et la distance OC est le rayon de courbure de la courbe au point C.

Pour une surface, supposons qu'en C (fig. 7) on mène la normale à cette surface, puis par cette ligne divers plans normaux ; ils coupent la surface chacun suivant une courbe. Parmi toutes ces courbes, une AB a le rayon de courbure R ou OC maximum et une autre située dans un plan perpendiculaire le rayon de courbure r ou O'C minimum. De plus, il est démontré que si l'on prend deux

sections perpendiculaires quelconques, si ρ et ρ' sont leurs rayons de courbure, on a : $\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} = \frac{1}{R} + \frac{1}{r}$. Cela posé, en désignant par f la tension superficielle, on démontre le principe fondamental suivant :

Si un liquide est terminé par une surface courbe, cette tension donne naissance en chacun des points de la surface à une pression normale dirigée vers la concavité et égale sur un élément plan très petit s de la surface à $fs\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)$, *R et r étant les deux rayons de courbure maxima et minima*

Fig. 7.



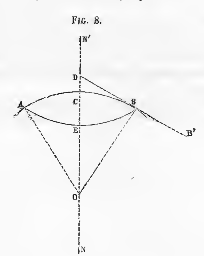
menés au centre de ce petit élément. Sur l'unité de surface (supposée très petite) menée autour d'un point quelconque de la surface, cette pression sera donc $f\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)$. Si le liquide est soumis à la pression atmosphérique H, la pression transmise au liquide par unité de surface sera $H + f\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)$ en chaque point de la surface, si celle-ci est convexe, et $H - f\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)$, si elle est concave.

Voici la démonstration la plus élémentaire de ce principe, due à Dupré de Rennes.

Au point C (fig. 8) d'une surface, menons la normale N'CN et du point C, comme pôle, décrivons une petite courbe AB, qui est sensiblement une circonférence ; la surface renfermée dans cette courbe AEB est par suite un cercle, si l'arc CB $= s$, la surface de ce cercle $= \pi s^2$ et la demi-circonférence AEB $= \pi s$.

Divisons cette demi-circonférence en n parties égales dont chacune est égale à $\frac{\pi s}{n}$. Chaque élément de AB est soumis à la tension superficielle $f \times \frac{\pi s}{n}$. Soit BB′ une de ces forces ; prolongeons-la jusqu'en D à la rencontre de la

Fig. 8.



normale menée en C et projetons-la sur la normale. La composante normale sera

$$p = f \times \frac{\pi s}{n} \times \cos \mathrm{ODB} = f \times \frac{\pi s}{n} \sin \mathrm{COB}.$$

Or,

$$\mathrm{COB} = \frac{\mathrm{CB}}{\mathrm{CO}} = \frac{s}{\rho};$$

donc, en confondant le sinus avec l'arc,

$$p = f \times \frac{\pi s}{n} \times \frac{s}{\rho} = \frac{nf}{\rho} \pi s^2.$$

Dans le dièdre opposé en A, on aura la même force p qui, s'ajoutant à la première, donne une résultante égale à $\frac{2f}{\rho} \frac{\pi s^2}{n}$. Dans le plan perpendiculaire, on aura une pression $\frac{2f}{\rho'} \frac{\pi s^2}{n}$. La somme de ces deux forces est égale

$$\frac{2f\pi s^2}{n}\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}\right).$$

Or on a : $\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} = \frac{1}{\mathrm{R}} + \frac{1}{r}$, qui devient facteur commun à tous ces groupes de forces. Il y a enfin en tout $\frac{n}{2}$ groupes semblables, puisque la demi-circonférence a été divisée en n parties. On aura donc pour la pression normale totale s'exerçant sur l'élément πs^2 :

$$\mathrm{P} = \frac{2f.\pi s^2}{n}\left(\frac{1}{\mathrm{R}} + \frac{1}{r}\right) \times \frac{n}{2} = f.\pi s^2 \left(\frac{1}{\mathrm{R}} + \frac{1}{r}\right),$$

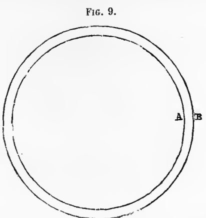
et rapportée à l'unité de surface, cette pression devient :

$$P_1 = f\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right). \quad c.q.f.d.$$

(L'unité de poids est le milligramme et l'unité de longueur le millimètre.) Tout se passe donc comme si sur la surface convexe qui termine le liquide était tendue une surface élastique, exerçant par suite une pression sur cette surface; de même si une membrane adhérait à une surface concave, elle exercerait une traction normale à cette surface.

On démontre par l'expérience l'existence de cette pression en se servant d'une bulle de savon que l'on souffle à l'extrémité d'une pipe. Une telle bulle est limitée

Fig. 9.



par deux surfaces sphériques comprenant entre elles une quantité tellement faible de liquide, que l'on peut supposer aux deux surfaces sphériques le même rayon, et négliger, comme on l'a déjà dit précédemment, l'action de la pesanteur sur ce liquide. Soit (fig. 9), X la pression de l'air renfermé dans la bulle ; la pression transmise au liquide compris entre les deux surfaces par la surface A sera $X - \frac{2f}{R}$, puisqu'ici R et r sont égaux, la surface étant sphérique et concave vers l'intérieur ; la pression transmise au même liquide par la surface extérieure B est $H + \frac{2f}{R}$; ces deux pressions étant égales, on a :

$$X - \frac{2f}{R} = H + \frac{2f}{R}, \quad \text{d'où} \quad X = H + \frac{4f}{R}.$$

On vérifie ce résultat facilement en soufflant une bulle de savon à l'extrémité d'une pipe et introduisant dans cette bulle de la fumée de tabac. En laissant ouverte l'extrémité du tuyau de pipe, on voit la bulle rentrer peu à peu sur elle-même, d'abord lentement, puis plus rapidement, à mesure que la bulle devient plus petite. M. Plateau a du reste vérifié plus exactement cette formule, en faisant communiquer le tube à l'extrémité duquel est soufflée la bulle avec un

petit manomètre à eau. D étant le diamètre de la bulle et p la quantité X — H différence de la pression intérieure et extérieure, il a trouvé :

D	p
millim.	millim.
7,85	3
20,37	2,17
26,44	0,83
46,60	0,48

Ce qui donne pour f ou $\frac{pD}{8}$ la valeur moyenne 2,73 m.m.gr.; f mesuré par l'ascension du liquide dans un tube capillaire a été trouvé égal à 2,76 m.m.gr.

On constate la même action des surfaces courbes dans une autre expérience citée précédemment. Quand on a plongé le bord d'un entonnoir dans de l'eau de savon, et qu'après l'en avoir retiré, il s'est formé une lame d'eau de savon, qui se dirige vers le col, si l'on ferme cette tubulure avec le doigt, la lame ne tarde pas à s'arrêter en prenant la forme d'une surface sphérique convexe vers le dehors; si l'on enlève le doigt, la membrane redevient plane et continue à monter dans l'entonnoir.

VI. — *Equilibre d'un liquide dénué de pesanteur.* — C'est en vertu de la tension superficielle qu'une masse liquide soumise uniquement aux actions réciproques de ses molécules et limitée par une surface unique, non astreinte à passer par une arête solide, prend la forme sphérique, puisque c'est la surface minima et que la pression produite par cette surface est égale en tous ses points à $\frac{2f}{R}$. Quand les liquides sont en masse très petite, on sait qu'ils prennent la forme de gouttes qui se rapprochent de plus en plus de la forme sphérique; l'action de la pesanteur décroît, en effet, comme le cube du rayon, et la pression due à la tension de la surface augmente au contraire en raison inverse de ce rayon. Il en est de même pour les bulles gazeuses renfermées dans les liquides et les bulles de savon, puisque dans ces dernières, l'action de la pesanteur sur le liquide qui forme les parois est négligeable, ou du moins très faible. M. Plateau a pu réaliser de grosses sphères liquides, en mettant de l'huile en suspension dans un mélange d'alcool et d'eau ayant la même densité que l'huile; on peut réussir la même expérience en mettant du sulfure de carbone, coloré en violet par de l'iode, en suspension dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique.

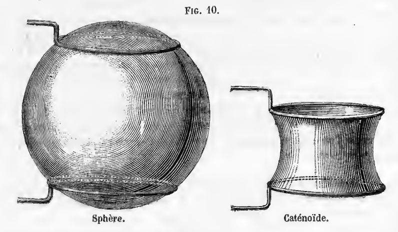
La sphère est la seule surface de révolution fermée et rencontrant l'axe qui puisse limiter un liquide dénué de pesanteur; mais une infinité d'autres surfaces peuvent limiter le même liquide, à la condition que pour chaque point de ces surfaces, on ait :

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{r} = \pm C;$$

C est une constante arbitraire, et par suite la courbure moyenne est la même en tous les points. Parmi ces surfaces, il y en a un certain nombre qui sont encore de révolution, c'est-à-dire engendrées par une ligne plane tournant

autour d'une droite située dans son plan. Une de ces surfaces est le plan qui rencontre encore l'axe de révolution, mais qui est illimité. Les autres surfaces ne rencontrent plus l'axe; elles doivent donc être limitées à un plan ou à une arête solide; comme l'action perturbatrice de ce dernier corps ne s'étend qu'à une distance insensible, la surface aura exactement la même forme que si elle était prolongée indéfiniment dans les deux sens. A ces surfaces appartiennent le cylindre, puisque pour ce dernier on a $R = \infty$ et r est égal au rayon de la base, et

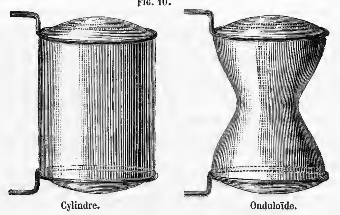
Fig. 10.



Sphère. Caténoïde.

d'autres surfaces étudiées par M. Plateau. Pour $C = o$ on a le plan, R et r étant infinis tous deux, et une autre surface infinie également où $\frac{1}{R} = -\frac{1}{r}$, dont

Fig. 10.



Cylindre. Onduloïde.

la courbe méridienne est une chaînette, c'est-à-dire la courbe formée par une corde pesante et flexible, fixée par ses deux extrémités.

M. Plateau a réalisé ces surfaces en plongeant dans de l'alcool mélangé d'eau, des charpentes de fil de fer dans lesquelles il introduisait de l'huile en quantité convenable. Mais on les reproduit plus facilement avec le liquide glycérique de Plateau, ou le mélange d'eau de savon et de sucre. On peut ainsi placer une bulle sphérique sur un anneau (fig. 10), ou l'insérer entre deux anneaux. Si

ensuite, à l'aide d'un tube de verre effilé et mouillé du même liquide on aspire l'air renfermé dans la surface sphérique, on peut obtenir *un cylindre*, puis une surface étranglée au milieu, nommée par M. Plateau *onduloïde*. Les portions de sphère qui existent au-dessus et au-dessous des deux anneaux pouvent servir, par leur courbure, à mesurer la pression de l'air intérieur. La *caténoïde* est ouvert en haut et en bas, la pression étant la même des deux côtés de la surface. Pour le plan et le caténoïde on a $\frac{1}{R}+\frac{1}{r}=o$; mais on peut obtenir une infinité d'autres surfaces, concaves dans une direction, convexes dans la direction perpendiculaire, jouissant de la même propriété de n'exercer aucune pression. On produit ces lames en plongeant dans le liquide indiqué plus haut un contour fermé quelconque ; il se forme une lame limitée à ce contour, soumise à la même pression sur ses deux faces, et qui est en même temps la surface minima pouvant passer par ce contour.

Si l'on prend des charpentes polyédriques, il se forme dans leur intérieur des lames multiples, se coupant suivant des arêtes mathématiques ; les lois relatives à la formation de ces arêtes, aux intersections de ces arêtes elles-mêmes, étudiées par M. Plateau et divers géomètres, confirment complètement les deux points fondamentaux établis jusqu'à présent, savoir que :

1° *Dans la surface libre d'un liquide et une couche sous-jacente d'une épaisseur inappréciable, il existe une tension particulière nommée tension superficielle, dirigée parallèlement à cette surface.*

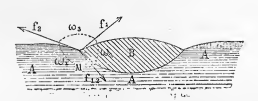
2° *Si cette surface est courbe, il en résulte une pression normale exercée par la surface, dirigée vers la concavité et égale à* $f\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)$ *par unité de surface.*

VII. — *Tension superficielle au contact de deux liquides.* — Les mêmes perturbations qui ont lieu à la surface libre d'un liquide et dans une épaisseur très petite au-dessous de cette surface, se produisent également au contact de deux liquides. Il en résulte une tension superficielle qui est en général moindre que la somme des tensions séparées ; si les deux liquides sont miscibles en toutes proportions, cette tension est nulle. Elle devient égale à la somme des tensions séparées si les liquides sont séparés par une mince couche de vapeur ou d'air. Comme cette tension est du reste variable dans une couche infiniment mince de part et d'autre de la surface de séparation, que ce que l'on nomme tension superficielle est la résultante de toutes ces actions moléculaires, cette force est supposée appliquée sur l'unité de longueur dans la surface de séparation même, comme s'il s'y trouvait une membrane élastique adhérente aux deux liquides.

Quand à la surface d'un liquide on verse une goutte d'un second liquide, non susceptible de s'y mêler, ou bien : 1° le second liquide s'étend rapidement en formant à la surface du premier liquide une pellicule très mince ; 2° il forme une masse dont la forme lenticulaire, assez variable du reste, dépend des tensions superficielles des liquides et de leurs densités. Les surfaces se coupent alors sous certains angles dont on détermine ainsi la valeur :

Soit un liquide B, placé à la surface d'un liquide A (fig. 11) et formant, l'état d'équilibre, une petite masse de forme lenticulaire. Prenons un petit élément sur le contour de cette goutte égal à l'unité de longueur; par cet élément menons un plan vertical passant par l'axe de la goutte. Cet élément est en équilibre sous l'influence des trois forces suivantes : 1° la tension superficielle f_2 du liquide A; 2° la tension superficielle f_1 du liquide B; 3° la tension $f_{1.2}$ au contact des deux liquides, variable entre o et $f_1 + f_2$. Ces trois forces devant se faire équilibre autour du point M, les angles ω_1, ω_2, ω_3, sous lesquels se rencontrent les trois surfaces, seront déterminés par la construction d'un triangle ayant ces trois forces comme côtés, ce qui donne la relation :

Fig. 11.



$$\frac{\sin \omega_1}{f_1} = \frac{\sin \omega_2}{f_2} = \frac{\sin \omega_3}{f_{1.2}}.$$

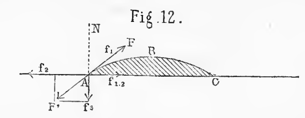
Il faut, en outre, pour que ce triangle puisse être construit, que l'on ait $f_{1.2}^2 > (f_1 - f_2)^2$ et $f_{1.2} < f_1 + f_2$.

Si en particulier on a $f_2 < f_1$ et $f_{1.2} > f_2 - f_1$, il en résulte $\omega_2 = o$, $\omega_1 = \omega_3 = 180°$, et le deuxième liquide s'étale en couche très mince à la surface du premier. Comme $f_{1.2}$ est souvent assez faible, il suffit que f_2 soit notablement supérieur à f_1, pour que cet effet se produise ; mais le moindre changement qui s'opère dans la nature de la surface du premier liquide arrête le mouvement d'expansion. Ainsi une goutte d'huile versée à la surface de l'eau très propre se répand instantanément sur une grande étendue; une deuxième goutte conserve la forme lenticulaire à cause de la modification particulière qu'a subie la surface; quelquefois cependant le liquide, quoique l'angle ω_2 soit insensible, forme une surface nettement limitée. Ce qui prouve qu'il ne suffit pas que l'on ait $f_2 > f_1$ pour qu'un liquide se répande sur un autre, c'est que l'eau forme des amas lenticulaires sur le mercure, même récemment filtré, quoique l'on ait $f_2 = 49$ et $f_1 = 7{,}5$. Dans le tableau suivant se trouvent, d'après Ludge, indiquées les tensions superficielles de quelques liquides, rangés dans un ordre tel que chaque liquide, en général, se répand sur le précédent :

Mercure.....................	49
Eau.........................	7,5
Glycérine...................	4
Sulfure de carbone..........	3,3

Huile d'olives	3,05
Eau de savon	2,8
Essence de térébenthine	2,78
Benzine	2,78
Alcool	2,49
Éther	1,89

VIII. — *Contact des liquides et des solides.* — Si sur une surface plane horizontale et très propre on verse quelques gouttes d'un liquide, en général ce dernier forme une sorte de masse arrondie, se raccordant avec le corps solide par un angle déterminé CAF (fig. 12), qui dépend uniquement *de la nature du liquide et du solide.* Cet angle, nommé angle de raccordement, joue un rôle



capital dans les phénomènes capillaires. Quoiqu'on ignore ce qui se passe exactement au contact du liquide et du solide, il y a évidemment le long de la surface AC un espace infiniment petit où la densité et les propriétés du liquide varient rapidement; on peut donc représenter, par analogie avec ce qui se produit dans la surface libre d'un liquide, par une certaine tension superficielle $f_{1.2}$, les forces moléculaires, parallèles à la surface du corps, qui prennent naissance entre les molécules du liquide; cette tension est nulle, si, comme l'expérience permet de le constater, il se forme une couche de liquide adhérente au corps, même quand on enlève le liquide en excès; elle pourrait même, dans certains cas, être remplacée par une pression ou être négative.

En faisant le même raisonnement que plus haut, prenons un élément du contour qui limite la goutte liquide, et menons un plan vertical passant par l'axe de la goutte. Soit f_1 la tension superficielle du liquide; l'attraction exercée par le solide sur le liquide peut être exprimée par une force f_2 s'exerçant sur l'unité de longueur de la courbe qui limite le liquide. Cet élément sera en équilibre sous l'influence des forces f_2 provenant du solide non recouvert, $f_{1.2}$ tension de la couche en contact avec le solide, et f_1 la tension superficielle du liquide; il faut évidemment joindre à ces forces une force f_3 attractive émanant du solide et normale à la surface qui, composée avec $f_2 - f_{1.2}$ donne naissance à une force F' oblique à la surface du corps; car sans cela la composante normale de la tension superficielle f_1 ne pourrait être contre-balancée. En projetant toutes ces forces sur la droite AC, on aura :

$$f_2 = f_1 \cos \omega + f_{1.2},$$

et sur AN

$$f_3 = f_1 \sin \omega.$$

On en déduit :

$$\cos \omega = \frac{f_2 - f_{1.2}}{f_1} \qquad f_3 = f_1 \sqrt{1 - \left(\frac{f_1 - f_{1.2}}{f_1}\right)^2}.$$

Pour que l'équilibre soit possible, il faut que l'on ait :

$$f_2 - f_{1.2} < f_1 \qquad \text{ou } f_2 < f_1 + f_{1.2}.$$

Si l'on a $f_2 = f_1 + f_{1.2}$, $\cos \omega = 1$ et $\omega = o$, l'angle de raccordement est nul, et le liquide se répand à la surface du corps solide. Ceci doit avoir lieu à fortiori, si l'on a : $f_2 > f_1 + f_{1.2}$; le liquide forme alors une couche très mince à la surface du corps solide et qui adhère à celui-ci.

Avec $f_2 < f_1 + f_{1.2}$, le liquide forme une goutte limitée; mais l'angle ω peut varier depuis 0° jusqu'à 180°.

Si l'on a $f_2 > f_{1.2}$, ω est $< 90°$ (eau, dissolutions salines, en contact avec le verre et les métaux).

Si $f_2 = f_{1.2}$, $\omega = 90°$; si f_2 est $< f_{1.2}$, on a $\omega > 90°$ (mercure et verre).

On réalise facilement ces divers angles de raccordement en prenant une lame de verre très propre posée sur un pied à vis calantes; on peut même, en éclairant cette dernière par un faisceau de rayons parallèles, projeter l'image des gouttes de liquide sur un écran à l'aide d'une lentille à long foyer.

Théoriquement cet angle est constant pour le même corps solide et le même liquide, mais en réalité il est très variable; la moindre couche d'une substance étrangère à la surface du corps solide ou du liquide suffit pour faire varier les quantités f_1 et f_2, et par suite ω. Ainsi Bravais et après lui Quincke ont constaté que la valeur de cet angle, pour le mercure et le verre, varie, sans cause apparente, de 38° à 45°. Le moindre ébranlement suffit, quand une goutte de mercure est placée sur une lame de verre, pour faire changer brusquement cet angle.

M. Quincke, ayant déposé à la surface du verre des couches d'épaisseurs variables de divers corps, a constaté que l'angle de raccordement devenait constant quand cette couche avait atteint les épaisseurs suivantes :

millim.		
0,0000542	Eau.	Argent sur verre.
0,0000483	Mercure.	Sulfure d'argent.
0,000059	Id.	Iodure d'argent
0,000080	Id.	Collodion sur verre.

Ces nombres n'ont rien d'absolu; ils donnent seulement une idée de la distance à laquelle cesseraient de s'exercer les actions moléculaires dans ces circonstances. Une couche imperceptible de corps gras change considérablement l'angle de raccordement de l'eau et du verre.

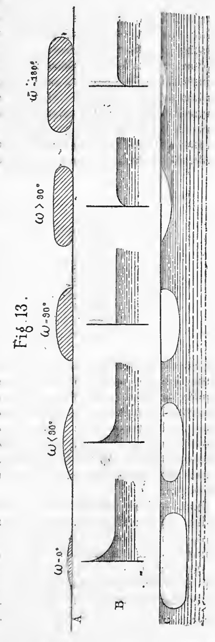
M. Plateau, d'un autre côté, a déduit d'observations faites sur les lames d'eau de savon, que leur épaisseur la plus mince est égale à $\frac{1^{mm}}{17000} = 0^{mm},000\,058$, supérieure encore à la limite de l'action moléculaire.

Ainsi donc, l'angle de raccordement d'un solide et d'un liquide, constant en théorie, est en réalité très variable. Néanmoins, on doit admettre que cet angle conserve la même valeur, quelle que soit la forme du corps solide, pourvu qu'il n'y ait pas d'arête aiguë ou de discontinuité dans la surface. Pour une goutte posée sur un plan, une lame verticale plongée dans un liquide, ou une bulle d'air soufflée au-dessous d'une lame horizontale, on aura les dispositions suivantes (fig. 13).

Si l'on plonge dans un liquide une lame verticale d'un corps solide et qu'on la retire lentement, ou bien :

1° Le corps entraîne avec lui une couche liquide adhérente, et l'on dit qu'il est mouillé par le liquide ;

2° Ou bien le liquide s'en sépare. Les forces en jeu dans cette circonstance ne sont pas complètement identiques à celles qui interviennent dans les phénomènes capillaires à l'état d'équilibre ; car ici la séparation du solide et du liquide ou de la couche adhérente au solide et de la masse du liquide dépend de la valeur du décroissement plus ou moins rapide des forces moléculaires, quand on arrive à la limite de la distance au delà de laquelle elles sont insensibles. On exprime ce fait en disant que l'adhésion du liquide au corps solide (corps mouillé) est supérieure à la cohésion du liquide et l'inverse si le corps n'est pas mouillé. Néanmoins, on peut constater facilement que le corps est mouillé quand l'angle de raccordement est inférieur à 90° et ne l'est pas si cet angle est plus grand. On est donc amené à admettre qu'au-dessous de la surface libre, le long du corps solide, existe déjà une couche liquide pour ainsi dire adhérente au corps, quand on a $\omega < 90°$, couche qui resterait immobile, même quand le liquide intérieur es en mouvement. M. Duclaux a cherché à démontrer l'existence de cette couche de la manière suivante : Il prit un thermomètre à alcool coloré, et détermina



en chauffant le réservoir et refroidissant le tube, la distillation d'une petite quantité d'alcool incolore au-dessus de l'alcool coloré; si l'on chauffe ensuite le réservoir, on voit un jet d'alcool coloré percer, à la façon d'une vrille, la couche incolore, la traverser complètement et venir s'étaler à sa surface. Le même physicien a déterminé l'épaisseur de cette couche adhérente, d'une manière approximative du moins, de la manière suivante : On prend un tube capillaire bien calibré et parfaitement propre, fixé sous le microscope d'une machine à diviser. On y introduit une colonne d'une certaine longueur d'un liquide quelconque; par aspiration on fait parcourir à ce liquide très lentement toute la longueur du tube et on le ramène à sa position primitive; la diminution de longueur de la colonne donne, par un calcul très simple, le volume de liquide qui est resté adhérent à la surface intérieure du tube. Pour un tube ayant un rayon de $0^m,145$, M. Duclaux a trouvé les résultats suivants :

	Épaisseur en millimètres.
Eau	0,00050
Alcool à 50°	0,00076
Alcool à 90°	0,00064
$SO^3.HO$	0,00213
$SO^3.2HO$	0,00282
$SO^3.3HO$	0,00122
$SO^3.4HO$	0,00085
Glycérine	0,00488
Huile d'olive	0,00344
Ether anhydre	0,00025

Cette couche adhérente au solide peut toutefois être enlevée par un autre liquide. Si, en effet, après avoir pris une lame solide recouverte d'une mince couche liquide, on dépose en un point une goutte d'un autre liquide ayant une tension superficielle moindre, celle-ci s'étale en chassant la première couche et se substituant à celle-ci au contact du solide; le même effet se produit du reste quand le liquide forme des lames très minces isolées dans un anneau (Ludge). On peut dans ce but prendre les divers liquides mentionnés plus haut (page 14); chaque liquide se répand sur une lame de verre mouillée par le précédent, en chassant ce dernier.

Quand une lame plongée dans un liquide en est retirée mouillée par ce liquide, cette couche y reste souvent adhérente (alcool, éther et verre); mais souvent, surtout si l'angle de raccordement est déjà notable, le liquide se retire et forme des amas plus ou moins irréguliers (eau et verre).

Quand une lame est déjà mouillée par un liquide, qu'il en existe une couche très faible adhérente à la surface, l'action du solide sur une nouvelle quantité de liquide ajoutée devient nulle et se trouve remplacée par celle de la couche liquide. Dans la formule de la page 16, on peut donc admettre $f_{12} = o$, et $f_2 = f_1$, ce qui donne $\omega = o$. Dans ce cas, sur une lame horizontale, le liquide se répand immédiatement; contre une lame verticale mouillée au-dessus de la ligne de contact du liquide, et maintenue mouillée par une immersion répétée de temps en temps, le ménisque est tangent à la lame.

IX. — *Influence de la forme du ménisque sur l'ascension et la dépression des liquides.* — Les trois faits fondamentaux de la capillarité, formant des dérogations aux lois de l'hydrostatique sont :

1° La formation de ménisques courbes dans le voisinage des corps solides en contact avec la surface libre des liquides ;

2° L'existence de ménisques complètement courbes, quand les liquides sont renfermés dans des espaces très étroits ;

3° L'ascension ou la dépression du liquide suivant la forme du ménisque.

Un même liquide peut, suivant les circonstances, être limité par des ménisques de formes différentes ; mais on peut établir les principes généraux suivants :

1° *Le ménisque doit toujours se raccorder avec les surfaces solides ou liquides qui le limitent.*

2° *A tout ménisque concave correspond une ascension, à un ménisque convexe une dépression.*

Supposons d'abord la surface du liquide indéfinie dans un sens ; si une lame verticale est plongée dans ce liquide, le ménisque forme une surface cylindrique

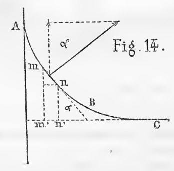


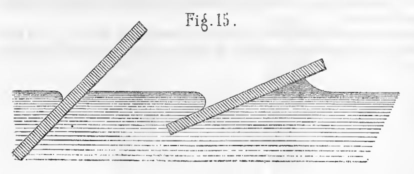
Fig. 14.

se confondant avec la surface horizontale du liquide à une certaine distance de la lame (la théorie indique que le ménisque est assymptote à la surface horizontale), et qui de l'autre rencontre la lame verticale sous l'angle de raccordement déterminé par la nature du solide et du liquide. Il présente donc les diverses formes indiquées dans la rangée B de la figure 13. La pression due à la courbure du ménisque (sur l'unité de surfaçe) est ici $\pm\frac{f}{r}$, r étant le rayon de courbure, au point considéré, de la section du ménisque par un plan vertical, l'autre rayon de courbure étant infini. Prenons (fig. 14) dans la section ABC un élément mn ; puis menons un plan vertical parallèle à celui de la figure, et très rapproché du premier et enfin par m et n deux horizontales ; on aura un petit rectangle s sur lequel s'exercera la traction $\frac{sf}{r}$, dirigée en sens contraire de la pesanteur dans le cas d'un ménisque concave. La composante verticale de cette force sera $\frac{sf}{r}\cos\alpha$, α étant l'angle de mn avec l'horizontale. Or le poids de la colonne $mn\,m'n'$ est égal, à un infiniment petit près, à $s\cos\alpha\, zd$, z étant $mm_{\prime}$

ou nn' et d la densité du liquide ; il en résulte donc l'égalité : $zd = \frac{f}{r}$, qui est l'équation différentielle de la courbe AB. S'il y avait dépression et que le ménisque fût convexe, on aurait obtenu de la même manière : $zd = -\frac{f}{r}$.

La forme de la surface et, par suite, l'ascension et la dépression le long d'une lame verticale plongée dans un liquide dépendent donc de la valeur de l'angle de raccordement du liquide avec la lame. Mais si celle-ci cesse d'être verticale, l'angle de raccordement restant constant, le ménisque peut présenter la plupart des formes indiquées dans la rangée B de la figure 13. On le vérifie facilement en mettant du mercure dans une petite cuve rectangulaire à parois de glace et y plongeant une lame de même largeur que l'on incline plus ou moins. Admet-

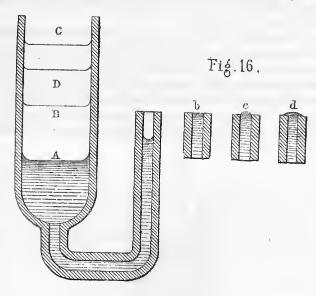
Fig. 15.



tons que l'angle de raccordement du mercure et du verre soit de 45° ; on obtient les ménisques représentés fig. 15, suivant que la lame fait un angle égal ou supérieur à 45° avec la verticale.

Dans le cas actuel où le liquide est limité par une surface indéfinie dans un sens, l'inclinaison de la lame fait changer notablement la forme du ménisque. Il n'en est plus de même quand le liquide est placé dans un espace très étroit, de telle sorte qu'il n'y ait plus de surface plane, soit en le renfermant entre deux lames parallèles très rapprochées, soit dans un tube capillaire ; dans ce cas, le ménisque conserve sensiblement la même forme, que les lames et le tube soient verticaux ou inclinés ; mais il peut changer encore, s'il est proche de l'extrémité du tube, c'est-à-dire près de l'arête qui sert de séparation entre la paroi interne et la section terminale. Ce qui détermine en effet la forme du ménisque près des parois du tube et même en partie sa forme générale, c'est l'angle de raccordement avec la surface du tube ; or le long d'une arête, cet angle peut avoir évidemment toutes les valeurs possibles, même si cette arête était remplacée par une petite surface à forte courbure. On peut, grâce à ces changements de forme, faire voir que l'ascension ou la dépression varie conformément à l'action du ménisque énoncée précédemment. Dans ce but, on se sert soit d'un vase communiquant formé de deux tubes, dont l'un est d'un assez grand diamètre et l'autre capillaire, soit d'un tube moyennement capillaire recourbé et à branches inégales (fig. 16). Tant que le ménisque n'atteint pas l'extrémité du tube capillaire, le liquide est plus élevé dans le tube étroit que dans le tube large ; en

continuant à verser du liquide, le ménisque devient plan, et le niveau s'élève en B à la même hauteur dans le tube large; puis le ménisque devient convexe en c, le liquide étant en C dans le large tube, et enfin le ménisque s'étale sur la



section terminale, et comme il devient moins convexe, une partie du liquide s'écoule jusqu'à ce que le niveau soit redescendu en D.

X. — *Equilibre des liquides dans les tubes capillaires.* — Des principes démontrés précédemment, on peut déduire très simplement les lois de tous les phénomènes capillaires. Ces principes sont en résumé les suivants:

1° *L'angle de raccordement d'un solide et d'un liquide dépend de la tension superficielle du liquide et de la nature de la couche la plus extérieure du solide.*

2° *La forme générale du ménisque qui termine un liquide pesant dépend de la forme et de la position des corps avec lesquels il doit se raccorder.*

3° *La pression normale exercée par un ménisque sur chaque unité de surface du liquide est* $\pm f\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)$, *f étant la tension superficielle,* R *et* r *les rayons de courbure maxima et minima de la surface en chacun de ses points.*

A ces principes on peut ajouter ce quatrième principe évident par lui-même, et qui peut dans diverses circonstances fournir des démonstrations extrêmement simples :

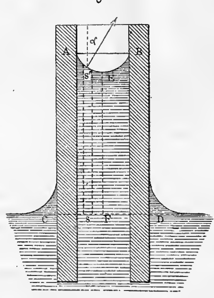
4° *Si un liquide pesant subit une ascension ou une dépression quelconque, en désaccord avec les principes généraux de l'hydrostatique, le corps solide qui en est la cause subit une réaction égale et contraire au poids du liquide soulevé ou déprimé.*

Au point de vue des applications, principalement dans le but de déterminer

la tension superficielle f, ou la quantité $\frac{2f}{d}=a^2$, constante introduite par Laplace dans les formules de la capillarité, l'ascension ou la dépression des liquides dans les tubes capillaires cylindriques est le phénomène le plus important à étudier et le seul que je développerai.

Supposons d'abord qu'il y ait ascension du liquide dans le tube, le ménisque étant concave, c'est-à-dire l'angle de raccordement du liquide avec la paroi du tube étant moindre que 90°. L'expérience a fait voir que la hauteur du liquide soulevé n'atteint sa valeur maxima et ne reste bien constante, qu'autant que le tube a été préalablement mouillé par le même liquide au-dessus du niveau atteint par le ménisque, de manière que l'angle de raccordement soit nul et le liquide tangent au tube (fig. 17); autrement l'angle de raccordement

Fig. 17.



peut être très variable et, par suite, il en est de même de la forme du ménisque et de la hauteur du liquide soulevé. Avec des liquides aqueux, le tube doit donc être très propre et avoir été nettoyé soigneusement avec de l'acide nitrique, de la potasse caustique, de l'alcool, de l'éther..., afin qu'il n'y reste pas trace de corps gras; de plus, par aspiration ou immersion du tube, le liquide doit toujours avoir été soulevé au-dessus du niveau auquel il s'arrête; il faut même renouveler fréquemment cette opération, pour éviter l'effet de l'évaporation.

Soit z la distance d'un point quelconque du ménisque à la surface horizontale du liquide en dehors du tube. Concevons un petit cylindre vertical ayant une base s très petite, et découpant dans le ménisque un élément s'. Si cet élément fait avec le plan horizontal un angle α, on aura:

$$s = s' \cos \alpha,$$

Sur l'élément s' s'exerce de bas en haut la pression $fs'\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)$, dont la composante verticale est $fs'\cos\alpha\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)$. Pour l'équilibre de ce petit cylindre on aura :

$$fs'\cos\alpha\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)=szd,$$

d étant la densité du liquide et comme $s=s'\cos\alpha$, on arrive à la formule :

$$zd=f\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right),$$

R et r étant les deux rayons de courbure du ménisque au point où aboutit la verticale z ; de ces deux rayons, l'un est le rayon de courbure de la section méridienne, l'autre la longueur de cette même normale jusqu'à l'axe de révolution de la surface du ménisque. Il suffirait donc de connaître l'équation de la courbe méridienne ; malheureusement on ne peut obtenir l'équation de cette courbe sous forme finie ; il faut la développer en une série qui est convergente, si le tube est très étroit. Mais on peut, dans le seul cas pratique à considérer, celui où l'angle de raccordement est nul, employer des formules d'approximation assez simples dont j'indiquerai les principales.

1° Si le tube est très étroit, on peut admettre dans une première approximation que le ménisque a sensiblement la forme d'une demi-sphère, ce qui ne peut être rigoureusement exact ; car la courbure doit être plus forte le long des parois qu'au centre du tube. Si donc r est le rayon du tube et A E B (fig. 17) une demi-circonférence, le rayon de courbure en E sera r et on aura :

$$hd=\frac{2f}{r} \quad \text{ou} \quad hr=\frac{2f}{d}, \tag{1}$$

h étant la hauteur du liquide soulevé jusqu'en E milieu du ménisque.

De cette formule on déduit la loi connue depuis longtemps sous le nom de loi de Jurin, et vérifiée par Gay-Lussac :

Les hauteurs d'un liquide soulevé dans divers tubes sont en raison inverse du diamètre de ces tubes, et indépendantes de la nature de la matière dont ils sont formés (à la condition que le ménisque soit tangent aux parois du tube).

On peut, en effet, d'après ce qui a été dit précédemment, admettre que dans le cas actuel le liquide est soulevé en réalité dans un tube liquide, formé par la couche adhérente à la paroi du tube. Ce qui démontre que c'est le ménisque seul, sa forme et sa nature qui influent sur l'ascension ou la dépression du liquide dans un tube capillaire, c'est que ces dernières dépendent uniquement du diamètre du tube dans la partie où se forme ce ménisque ; celui-ci transmet en réalité au liquide la pression extérieure H augmentée ou diminuée de la quantité $f\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)$ et cette pression $H\pm f\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)$, se transmet à son tour dans

tous les sens comme toute pression exercée à la surface d'un liquide. En second lieu, si l'on met à la surface du liquide une couche imperceptible d'un autre liquide, la hauteur du liquide soulevé ou déprimé change immédiatement. Par exemple, si le liquide soulevé est de l'eau, une trace d'alcool, ou d'un corps gras placé sur le ménisque, fait tomber immédiatement la hauteur soulevée de plus de la moitié. C'est pour cela qu'on doit, à cause de la tension superficielle si élevée de l'eau et des dissolutions salines, éviter avec tant de soins la moindre trace de corps gras; celui-ci empêche en effet l'eau de mouiller le tube, et même peut s'étendre à la surface du ménisque.

2° Laplace a donné une formule plus approchée convenant à des tubes un peu plus larges (quelques dixièmes de millimètres), et qu'on peut démontrer facilement en vertu du quatrième principe. Soit toujours h la distance E F (fig. 17), et admettons encore que le ménisque soit sphérique. Si le tube était fermé en CD, par une cloison horizontale, l'ensemble de toutes les parois devrait, en vertu des principes généraux d'hydrostatique, supporter le poids total du liquide Vd, V étant le volume et d la densité du liquide soulevé. Le ond supporte le poids Vd diminué de l'action du ménisque, la pression y est donc nulle; par suite les parois verticales doivent subir une traction égale au poids du liquide soulevé, et exercer sur celui-ci une action égale et contraire. Or l'action du liquide sur la paroi (le ménisque étant tangent) est égale au périmètre $2\pi r$ multiplié par la tension superficielle ou $2\pi rf$. On aura donc :

$$Vd = 2\pi rf,$$

Si l'on pose $V = \pi r^2 h$, on retombe sur l'égalité déjà obtenue $hr = \frac{2f}{d}$.

Mais on peut ajouter au cylindre le volume compris entre sa base supérieure tangente au ménisque, et la surface de ce dernier (supposé sphérique), ce qui donne :

$$V = \pi r^2 h + \frac{1}{3}\pi r^3.$$

Par suite :

$$(\pi r h + \frac{1}{3}\pi r^3)d = 2\pi r$$

d'où l'on déduit :

$$rh + \frac{r^2}{3} = \frac{2f}{d}, \qquad (2)$$

3° Poisson avait proposé la formule :

$$h = \frac{2f}{rd} - \frac{r}{3} + \frac{r^3 d}{6f}(\log 4 - 1). \qquad (3)$$

Si de cette formule l'on veut déduire $\frac{2f}{d}$ ou la constante capillaire du liquide

désignée généralement par la lettre a^2, on devra employer les approximations successives.

On aurait ainsi :

$$a^2 = hr + \frac{r^2}{3} - \frac{r^4}{3a^2}\,0{,}60206.$$

On néglige d'abord le troisième terme, ce qui donne la formule de Laplace ; puis on y remplace a^2 par la valeur trouvée ; on peut donc substituer à cette formule la suivante :

$$a^2 = hr + \frac{r^2}{3} - \frac{r^3}{3h + r}\,0{,}60206.$$

Quand le tube a plus de 1^{mm} de diamètre, la correction de Poisson devient insuffisante.

3° MM. Hagen et Edouard Desains ont proposé de considérer le ménisque comme formant un ellipsoïde de révolution, dont l'axe équatorial est égal au rayon du tube et l'axe polaire à la flèche du ménisque

On arrive de la sorte à la formule très simple :

$$\frac{2f}{d} = a^2 = rh + \frac{r^3 h}{3a^2},$$

d'où l'on déduit :

$$a^2 = \frac{rh}{2} + \sqrt{\frac{r^2h^2}{4} + \frac{hr^3}{3}} = \frac{rh}{2} + \frac{rh}{2}\sqrt{1 + \frac{4r}{3h}}. \qquad (4)$$

Si le tube est assez étroit pour que $\frac{r}{h}$ soit une faible quantité, on aura en développant le radical en série :

$$a^2 = rh\left(1 + \frac{r}{3h} - \frac{r^2}{9h^2} + \frac{2}{27}\frac{r^3}{h^3} + \ldots\right).$$

4° Enfin, M. Wolkmann, dans un récent travail (*Annales de Wiedemann*, t. XI, 1880) a proposé la formule suivante :

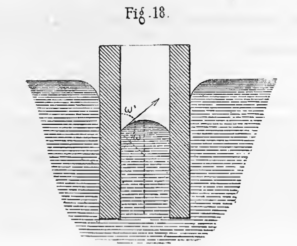
$$a^2 = rh\left(1 + \frac{r}{3h} - 0{,}1288\,\frac{r^2}{h^2} + \ldots\right), \qquad (5)$$

qui diffère très peu de la précédente, puisque $\frac{1}{9} = 0{,}1111$.

Mais si le diamètre du tube est assez grand, atteint 2 ou même 4^{mm}, il est préférable d'employer la formule d'Edouard Desains avec le radical, formule qu'il a vérifiée et reconnue exacte pour des tubes dont le diamètre était égal à $4{,}639^{mm}$.

Quand le ménisque est convexe, il y a dépression, comme on le constate avec le mercure, dans des tubes de verre (fig. 18). Mais ici la loi de la dépression est moins simple que pour l'ascension; car il faut tenir compte de l'angle de raccordement qui peut varier avec le même tube, à fortiori avec des tubes différents. Si ω est l'angle de raccordement du mercure et du verre, on pourra

Fig. 18.



prouver, comme on l'a démontré plus haut, que le poids du liquide déprimé est égal à la composante verticale de l'action du tube, laquelle est directement opposée à la tension superficielle du liquide le long de la ligne de contact du mercure et du tube. On aura donc :

$$Vd = -2\pi rf \cos\omega = 2\pi rf.\cos\omega' \text{ avec } \omega' = \pi - \omega.$$

Si l'on néglige le poids du ménisque, on a, $V = \pi r^2 h$, d'où :

$$\frac{2f}{d} = a^2 = \frac{rh}{\cos\omega}.$$

On peut encore ici employer la correction de Laplace, en supposant le ménisque sphérique.

En désignant par z la flèche du ménisque, on aura pour le volume du liquide déprimé :

$$V = \pi r^2 h + \frac{\pi r^2 z}{2} - \frac{\pi z^3}{6},$$

et comme $z = \frac{r(1 - \sin\omega')}{\cos\omega'}$, on arrive, pour a^2, à la formule :

$$a^2 = \frac{rh}{\cos\omega}\left[1 + \frac{r}{3h\cos^2\omega'}(2 - 3\sin^2\omega' + 2\sin^3\omega')\right].$$

M. Wolkmann a donné (*loco citato*) une formule un peu différente avec un terme en $\frac{r^2}{h^2}$, qui, transformée, peut servir à calculer la dépression h, connaissant r et ω.

Pour les tubes de gros diamètres, tels que les tubes de baromètre, on doit employer les formules plus compliquées données par Laplace, Poisson, dont se servit Bravais et Delcros, pour calculer les corrections de la dépression capillaire dans ces tubes. Malheureusement l'angle ω est assez variable, et peut, d'après les recherches de Quincke, varier de 35° à 55°. De plus, a^2 ou $\frac{2f}{d}$ ne paraît pas être absolument constant non plus, change avec la température, et divers observateurs ont employé pour les calculs des tables des nombres qui ont varié de 6,5 à 7,02. Les tables de Delcros (*Mém. de l'Acad. de Bruxelles*), où les arguments sont le diamètre du tube et la flèche du ménisque, sont les plus faciles à employer; mais à cause des incertitudes qui existent sur les éléments qui ont servi au calcul de ces tables, et des faibles différences des corrections pour un même instrument, on a préféré employer dans les observatoires des baromètres-étalons d'un grand diamètre, où l'influence de la capillarité est négligeable, et des baromètres transportables à tubes plus étroits, dans lesquels la correction moyenne est faite par le déplacement du zéro de l'échelle, après comparaison faite avec un baromètre-étalon.

Il est un autre phénomène dû à la capillarité, dont je dirai également quelques mots, parce qu'il intervient comme cause d'erreur dans l'emploi des aréomètres pour la détermination de la densité des liquides et de la composition de certains mélanges ou dissolutions. Quand un aréomètre flotte à la surface d'un liquide, un ménisque se forme le long de la tige ; en vertu du quatrième principe, le poids de l'aréomètre s'accroît du poids de ce ménisque, et, par suite, le volume immergé augmente également du même volume. Le raisonnement suivant le démontre du reste très simplement. Si dans un vase contenant un liquide, on place un aréomètre, le poids du vase est évidemment accru du poids de l'aréomètre; ce poids se transmet aux parois, par suite de l'élévation du niveau du liquide, provenant du volume déplacé par l'aréomètre, et dont le poids lui est égal. Si le ménisque s'étant formé, l'aréomètre ne s'enfonçait pas de manière à déplacer en plus exactement le même volume, l'augmentation de poids du vase serait égale au poids de l'aréomètre diminué du poids du ménisque soulevé, ce qui est impossible.

Quand on plonge un même aréomètre dans divers liquides, cette cause peut intervenir pour fausser les résultats, surtout si les tensions superficielles de ces liquides sont notablement différentes; pour des liquides à fortes tensions, comme l'eau et les dissolutions salines, la présence du moindre corps gras à la surface de la tige ou du liquide suffit, comme l'a fait remarquer M. Duclaux, pour faire subir à la tension superficielle une notable diminution et faire remonter sensiblement l'aréomètre.

XI. — *Procédés expérimentaux employés pour déterminer l'ascension ou la dépression des liquides dans les tubes capillaires.* — La détermination de

la tension superficielle des liquides, surtout pour ceux qui mouillent le verre, ne peut être faite plus exactement que par l'ascension d'un liquide dans un tube capillaire vertical; les autres méthodes reposant sur l'observation : 1° de l'ascension entre deux lames parallèles ou le long d'une lame verticale unique plongée dans un liquide; 2° de la forme d'une goutte plate déposée sur un plan ou d'une grosse bulle d'air soufflée dans le liquide, au-dessous d'une lame de verre horizontale; 3° de l'adhésion au liquide d'un disque suspendu à une balance, offrent moins de précision.

Il est indispensable, comme il l'a été déjà dit, que le tube soit parfaitement propre et qu'on l'ait mouillé au-dessus du point où s'arrête le ménisque. Le tube doit être fixé verticalement à un support permettant de le faire plonger, de telle sorte que le ménisque se forme à un point fixe, où l'on coupera ensuite le tube pour en mesurer le diamètre. On affleure avec le cathétomètre le sommet inférieur du ménisque, ce qui est facile, surtout si l'on place derrière celui-ci un carton moitié blanc, moitié noir, qui rend le ménisque complètement noir. L'affleurement de la surface horizontale du liquide extérieur présente plus de difficultés. Généralement, ainsi que l'avait fait Gay-Lussac, on affleure la surface du liquide avec une pointe qui termine une tige filetée à pas très fin. On vise avec le cathétomètre cette pointe, après avoir fait baisser le niveau du liquide, ou bien une pointe supérieure formant l'autre extrémité de la tige filetée, après avoir relevé au cathétomètre la distance des deux pointes. Quelquefois, si le liquide est renfermé dans un vase rectangulaire, à parois de verre, ou s'il dépasse le bord du vase, on vise avec le cathétomètre l'extrémité de la pointe placée un peu au-dessus de la surface du liquide, ainsi que l'image de cette dernière dans le liquide, et l'on prend la moyenne des deux lectures (Ed. Desains).

Avec des liquides très volatils (alcool, éther) ou mouillant difficilement le verre (eau et dissolutions salines) le tube ne reste pas mouillé suffisamment au-dessus du ménisque, et le liquide, qui forme ce dernier, peut même, s'il est en partie volatil ou hygrométrique, changer de nature. Voici une disposition indiquée par M. Duclaux, qui permet d'écarter cette cause d'erreur. Le tube employé est un tube de thermomètre calibré d'un diamètre voisin de 1/10e de millimètre. Ce tube, usé en cône à sa partie supérieure, est assujetti à une potence commandée par une crémaillère. L'extrémité supérieure, effilée, pénètre dans une petite ampoule en verre soufflé, reliée à l'autre bout à un tube étroit de caoutchouc terminé par une poire élastique percée d'un trou, que l'observateur manœuvre à distance. Au moyen du jeu de la poire, on fait monter et déverser le liquide dans l'ampoule, de manière à en saturer l'air intérieur, et on laisse ensuite redescendre le liquide, le tube étant placé dans une position telle que le ménisque corresponde toujours au même trait du tube.

La mesure du diamètre du tube se fait généralement par l'emploi de la machine à diviser; mais si celui-ci n'est pas trop fin, il est préférable de se servir, dans ce but, du cathétomètre lui-même, en plaçant le tube horizontal, ou bien vertical avec une glace inclinée à 45° au-dessus. Si le tube est horizontal et peut se déplacer verticalement à l'aide d'une vis micrométrique, on pourra répéter les mesures avec le cathétomètre et atteindre la même précision qu'avec

la machine à diviser; l'avantage de cette méthode, c'est que toutes les mesures sont faites avec la même unité. Il faut éviter du reste de prendre des tubes par trop fins, dans lesquels les inégalités de forme sont plus fréquentes, et à coup sûr ont plus d'influence que dans des tubes plus larges; il suffit en général que le diamètre soit de 1/2 millimètre, pour que les déterminations puissent être précises et les hauteurs soulevées suffisantes.

Pour les déterminations moins précises et plus rapides, M. Pfaundler (d'Insprück) a proposé l'appareil suivant. Le tube capillaire (fig. 19) est fixé sur une lame de verre munie d'une échelle divisée en millimètres. Une tige d'acier terminée en pointe peut être fixée sur la même plaque à une hauteur variable. On place la pointe vis-à-vis d'un des traits principaux de la division; puis on fixe tout l'appareil verticalement à l'aide d'un support approprié, la pointe étant encore un peu au-dessus du niveau du liquide; on ajoute ensuite du liquide goutte à goutte jusqu'à ce que la surface atteigne la pointe S. On aspire par le haut du tube à l'aide d'un tube de caoutchouc, de manière à bien mouiller le tube au-dessus du point où s'arrête le ménisque, et on lit le point de l'échelle où s'arrête le bas du ménisque; on peut ainsi facilement apprécier le 1/10e de millimètre.

La dépression est plus difficile à déterminer, et n'a guère été étudiée que pour le mercure dans des tubes de verre. On emploie dans ce cas, en général, des tubes en forme de siphons, dont une des branches est assez large pour qu'on puisse négliger l'action de la capillarité.

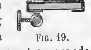


Fig. 19.

XII. — *Détermination des tensions superficielles à l'aide du compte-gouttes.* — Supposons un vase large terminé à la partie inférieure par un tube capillaire (fig. 20), assez long et étroit pour que le liquide s'écoule très lentement. Si la distance verticale du niveau AB à l'extrémité CD du tube n'est pas trop grande,

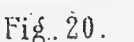
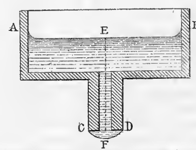


Fig. 20.



l'écoulement pourra n'avoir pas lieu, tant que l'action du ménisque CFD fera

équilibre à la pression de la colonne de liquide EF. Soient r le rayon extérieur du tube CD, h la hauteur du liquide de CD à AB, d la densité du liquide, f sa tension superficielle, et ω l'angle du dernier élément en C et D avec la verticale. La force qui s'oppose à l'écoulement est égal à $2\pi rf \cos \omega$; cette force sera égale au poids du ménisque vd, augmenté de la pression exercée par le liquide du vase sur la surface horizontale CD ou $\pi r^2 hd$. On aura donc :

$$2\pi rf \cos \omega = (v + \pi r^2 h)d.$$

h atteindra sa valeur maxima, quand on aura $\omega = o$, et $\cos \omega = 1$, c'est-à-dire:

$$2\pi rf = (v + \pi r^2 h)d.$$

Le ménisque est alors tangent à la paroi extérieure du cylindre, et si le tube n'a pas un trop grand diamètre, la forme de ce dernier est celle d'un hémisphère.

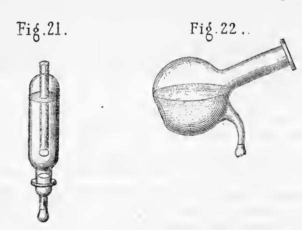
Si la hauteur du liquide augmente dans le vase, l'équilibre devient impossible; on voit la goutte se gonfler, puis, si le tube n'est pas bien desséché latéralement, remonter le long des parois extérieures, enfin s'étrangler rapidement près de la base du tube et tomber.

Si le niveau du liquide dans le vase est maintenu à une hauteur notablement supérieure à h, si, d'un autre côté, l'écoulement a lieu très lentement, le même phénomène de formation de gouttes se reproduira périodiquement, et chaque goutte qui se détachera aura le même poids et le même volume.

L'observation a fait voir que, pour un même liquide, le poids d'une goutte est sensiblement proportionnel au périmètre extérieur du tube par lequel l'écoulement a lieu, si les parois sont assez épaisses et que le liquide adhère à la section entière du tube, ou bien au périmètre intérieur, si les parois sont minces, et la paroi extérieure bien sèche. Ceci se comprend facilement, puisque la force qui soutient la goutte au moment où l'équilibre va être rompu, est égale au périmètre multiplié par la tension superficielle. Par suite également, pour divers liquides, les poids des gouttes qui se formeront à l'extrémité du même tube capillaire seront proportionnels aux tensions superficielles de ces liquides.

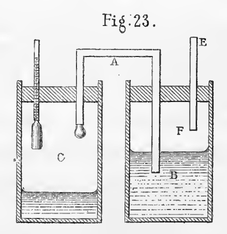
On peut donc, comme l'ont fait divers expérimentateurs, entre autres MM. Hagen et Duclaux, employer le compte-gouttes pour comparer entre elles les tensions superficielles des liquides. Cet appareil s'est répandu surtout dans la pratique de la pharmacie, parce que le poids d'une goutte d'un médicament peut être très variable, suivant l'appareil employé, et la nature du dissolvant. On a donné au compte-gouttes des formes très variées; mais une *condition capitale* que ne remplissent pas toujours ces appareils, c'est que le tube, à l'extrémité duquel se forme chaque goutte, ait une section assez large pour que la goutte y adhère, sans remonter le long des parois latérales; s'il est mince et effilé, il y aura une grande différence dans le poids et le volume des gouttes, suivant que le tube sera ou non mouillé extérieurement, et même dans ce dernier cas, celles-ci ne seront pas aussi régulières qu'avec les premiers instruments. J'indiquerai les principaux compte-gouttes, qui peuvent être employés dans des recherches scientifiques et donnent des résultats précis et constants.

Compte-gouttes de M. Salleron.— Cet appareil (fig. 21) est formé d'un petit flacon de Mariotte, dont le col rodé à l'émeri porte un bouchon creux surmonté d'un tube à orifice capillaire, et dont le fond est traversé par un autre tube pour la rentrée de l'air. Le flacon étant rempli de liquide, on le bouche et on le renverse. Le liquide coule alors goutte à goutte ; chaque goutte qui tombe étant



aussitôt remplacée par une bulle d'air qui pénètre par le tube de rentrée d'air et maintient la même pression dans le flacon. La surface de l'orifice d'écoulement est réglée par le rodage du tube, de telle sorte que 20 gouttes d'eau distillée pèsent 1 gramme, ou chaque goutte pèse 0 gr,05.

Un deuxième compte-gouttes plus simple, de M. Salleron, consiste (fig. 22) en une petite carafe en verre mince portant un goulot latéral formé par un tube capillaire, dont le périmètre extérieur est tel également que le poids d'une goutte d'eau distillée soit de 0 gr. 05.



Compte-gouttes de M. Dupré. — Il était formé d'un siphon capillaire plongeant dans un vase contenant le liquide à essayer (fig. 23) ; en soulevant ou

abaissant le vase B, on accélère ou on retarde l'écoulement à volonté, l'on peut même le suspendre, le siphon restant amorcé. Le vase C est pesé avant et après l'expérience, après qu'on a compté le nombre de gouttes écoulées.

M. Houzeau a donné la description d'un compte-gouttes analogue à celui de M. Dupré, et qui n'en diffère, quant au principe, qu'en ce que le tube EF est fermé par un caoutchouc muni d'une pince de pression. Ce tube sert par insufflation à amorcer le siphon, et, en outre, permet l'écoulement de se produire, quand on laisse rentrer l'air. M. Houzeau a nommé cet instrument *gravivolumètre* et l'a substitué avec avantage, dans les analyses par les liqueurs titrées, aux burettes et pipettes graduées.

Compte-gouttes de M. Duclaux. — Au lieu de déterminer le poids correspondant à un certain nombre de gouttes, M. Duclaux a préféré en mesurer le volume. Le rapport des volumes, dans ce cas, est égal au rapport des constantes capillaires des liquides $\frac{2f}{d}$, ou de leurs hauteurs moyennes dans un tube ayant un rayon de 1^{mm}. M. Duclaux s'est servi comme compte-gouttes d'une pipette de 5 cent. cubes, pourvue d'un orifice capillaire tel que, remplie d'eau distillée à 15 degrés, elles fournissent exactement 100 gouttes. Si un autre liquide donne n gouttes, on aura entre la constante capillaire du second liquide et celle de l'eau, la relation :

$$\frac{a'^2}{a^2} = \frac{100}{n}.$$

et pour les tensions superficielles :

$$\frac{f'}{f} = \frac{100\,d}{n}.$$

D'après les recherches de M. Duclaux, cette formule n'est exacte que si n n'est pas supérieur à 140. Pour un plus grand nombre de gouttes, il faut, pour obtenir la valeur de n à introduire dans la formule précédente, retrancher, du nombre compté, un certain nombre de gouttes donné très approximativement par la formule :

$$n' = (n - 100) \times 0{,}002 + (n - 100)^2 \times 0{,}00036.$$

Cette formule va jusqu'à ce qu'on ait $n = 300$ gouttes, dont on doit retrancher 15 gouttes.

Tels sont les compte-gouttes qui m'ont semblé devoir présenter les garanties les plus essentielles de précision et d'exactitude ; on en a construit beaucoup d'autres assez commodes, ayant plus ou moins la forme de pipettes avec des poires de caoutchouc, mais dont le tube est effilé, et par suite ne donnent pas la certitude que les poids des gouttes successives seront rigoureusement égaux entre eux.

En résumé, l'emploi du compte-gouttes pour mesurer la tension superficielle des liquides, donne moins de précision que celui des tubes capillaires ; mais il est plus rapide, plus simple et suffisant surtout pour des mesures relatives. Combiné avec la distillation fractionnée, la constance du point d'ébullition et de la densité, il peut servir à contrôler la pureté d'un liquide, comme l'a indiqué M. Duclaux, en essayant au compte-gouttes les premières et les dernières parties passées à la distillation. Le compte-gouttes peut, avec avantage, être utilisé pour déterminer la composition et le titre de dissolutions très étendues ; car la tension superficielle de l'eau qui est égale à 7,5, décroît souvent très rapidement, sans que la densité change sensiblement, quand on y introduit des traces imperceptibles de substances organiques, d'alcools ou d'acides gras. Des vapeurs d'alcool ou d'éther répandues dans le voisinage d'un compte-gouttes d'où s'écoule de l'eau pure, suffisent à diminuer le poids de chaque goutte, en changeant la composition de la couche superficielle (Duclaux).

XIII. — *Résultats des déterminations de la constante capillaire des liquides.* — Quoiqu'un grand nombre d'observateurs se soient occupés de déterminer les tensions superficielles des liquides, à l'aide de diverses méthodes, les nombres obtenus ne présentent pas la constance et l'uniformité que l'on rencontre habituellement dans la détermination des autres propriétés physiques des corps, tels que les densités et les indices de réfraction, par exemple.

Cela tient : 1° à ce que les appareils employés ne réalisaient pas toujours les conditions que suppose la théorie ; 2° aux formules dont on fait usage, dont l'approximation n'est pas toujours suffisante ; 3° à ce que les phénomènes capillaires dépendent de propriétés qui n'existent que dans la surface des liquides, par suite dans une masse infiniment petite ; il en résulte que les causes perturbatrices ont une influence bien plus considérable que pour les propriétés qui dépendent de la constitution intérieure du corps dans toute sa masse.

Ainsi Hagen a trouvé que la tension superficielle de l'eau diminuait rapidement au contact de l'air et pouvait descendre de 7,5 à 4. Cela tenait probablement à ce qu'il observait l'ascension de l'eau entre des lames parallèles, qu'il était difficile de maintenir mouillées au-dessus de la ligne de contact, et au dépôt des poussières de l'air à la surface du ménisque et sur les lames. D'autres observateurs, Ed. Desains entre autres, ont constaté au contraire que dans des tubes capillaires, l'eau, préalablement aérée, se maintient pendant des semaines à la même hauteur. Pour d'autres liquides, du reste, mouillant bien le verre, tels que l'alcool, M. Hagen n'a pas constaté la même variation de la tension avec le temps.

M. Quincke, de son côté, a obtenu des nombres notablement différents, en déterminant la tension superficielle d'un même liquide par l'emploi d'un tube capillaire ou par l'observation de la forme d'une bulle d'air introduite dans le liquide et maintenue au-dessous d'une lame de verre. Dans ce dernier cas, en effet, la grande étendue de la surface doit permettre aux moindres perturbations, telles que la plus ou moins grande imbibition de la lame, la dissolution du gaz dans le liquide, même la saturation du gaz par les vapeurs émises par le liquide, d'avoir une influence sensible.

Enfin, divers observateurs (Guthrie, Wilhelmy) ont cherché à démontrer que la nature du corps solide, même mouillé, pouvait avoir quelque influence sur l'ascension du liquide ; mais les résultats obtenus ne sont pas assez concordants pour que cette influence soit parfaitement démontrée, quoique des doutes puissent encore être conservés à ce sujet, à savoir : si la couche qui revêt les corps mouillés a toujours la même épaisseur et les mêmes propriétés, quel que soit ce corps, et en dissimule complètement les propriétés.

La pureté absolue des liquides peut aussi, dans certaines circonstances, avoir une grande influence, puisque des traces de corps étrangers suffisent à diminuer notablement la tension de l'eau et la réduire à la moitié de sa valeur, comme le font quelques millièmes de savon.

En résumé, en comparant les résultats obtenus par divers observateurs, on reconnaît que sur des nombres assez faibles, inférieurs à 3 en général, on peut à peine compter sur la deuxième décimale ; les différences portent déjà sur la première.

La température a aussi une influence appréciable sur l'ascension des liquides dans les tubes capillaires.

M. Wolf, par des expériences d'une très grande précision, a trouvé que de 0° à 25°, la tension superficielle de l'eau pouvait être représentée par la formule :

$$f = 7{,}758 - 0{,}01597t - 0{,}00002312t^2.$$

Brunner (1847) avait trouvé précédemment que les hauteurs des liquides dans un tube de 1 millimètre étaient exprimées par les formules :

Eau............	$h = 15{,}33215 - 0{,}0286396t$	(entre 0° et 82°)
Éther..........	$h = 5{,}3536 - 0{,}028012t$	(entre 0° et 35°)
Huile d'olive.....	$h = 7{,}4610 - 0{,}010486t$	(entre 0° et 150°)

La tension décroît donc avec la température, même plus rapidement que la densité ; car, sans pouvoir appliquer ces formules au delà des limites dans lesquelles elles représentent les phénomènes, la tension évidemment doit devenir nulle, à la température à laquelle le liquide se résout en vapeur dans son propre volume, c'est-à-dire au point critique ; c'est ce que M. Wolf avait entrevu, il y a déjà longtemps.

La pression exercée à la surface du ménisque peut également avoir quelque influence sur la valeur de la tension ; mais cet effet paraît dépendre plutôt de la dissolution dans le liquide du gaz qui lui est superposé. L'ammoniaque, en effet, et l'acide chlorhydrique, très solubles dans l'eau, en diminuent notablement la tension. Tout récemment, M. Kundt (*Ann. Viedemann*, avril 1881) vient de le constater. Pour cela, il enfermait dans un large tube très résistant de l'alcool, de l'éther ou une dissolution alcoolique de chlorure de calcium, avec de l'air ou de l'hydrogène ; il y plaçait, en outre, un tube capillaire plongeant dans le liquide ; l'ascension du liquide dans ce tube diminue à mesure que la pression

augmente. Il a trouvé que la diminution de la tension pour une pression de 100 kilogrammes avait les valeurs suivantes :

	Hydrogène.	Air.
Éther	0,0029	0,0077
Alcool	0,0027	0,0066
Dissolution de $CaCl^2$	0,0028	0,0060

M. Kundt pense que si l'on pouvait pousser la compression assez loin, la tension diminuant toujours, le liquide finirait par se réduire à l'état gazeux, comme cela arrive par l'action de la chaleur. Il est conduit à cette conclusion par l'expérience si intéressante de M. Cailletet, qui ayant liquéfié à 21° un mélange de 5 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'air, a vu le mélange reprendre l'état gazeux et repasser par un nouveau point critique, à la température ordinaire, pour une pression supérieure à 150 atmosphères.

TENSIONS SUPERFICIELLES DE QUELQUES SUBSTANCES LIQUIDES INORGANIQUES.

SUBSTANCES.	DENSITÉ.	TEMPÉRATURE.	TENSION SUPERFICIELLE.	AUTEURS.
		Degrés.		
Eau	1	0	7,666	Brunner.
»	»	0	7,558	Hagen.
Acide sulfurique	1,849	14,5	6,333	Frankenheim.
Acide chlorhydrique	1,153	17,5	7,149	»
Acide nitrique	1,500	18.5	4,275	»
Chlorure de silicium	1,593	15	1,668	Mendéléeff.
Chlorure de phosphore	1	—	3,042	Dupré.
Oxychlorure de phosphore	1,662	19,5	3,259	Mendéléeff.
Bichlorure d'étain	—	—	2,712	Dupré.
Protochlorure de soufre	—	—	4,747	»
Acide hypoazotique	—	—	2,42	»
Mercure	13,596	—	55,03	Quincke.
»	»	—	49,17	Dupré.
»	»	—	45,644	Danger.
»	»	—	46,138	Desains.
Sulfure de carbone	1,269	18	3,343	Quincke.
»	1.293	—	3,570	Dupré.
Brome	—	—	4,747	Dupré.

TENSIONS SUPERFICIELLES DES SUBSTANCES ORGANIQUES
(celles sans indication d'auteur sont de Mendéléeff)
Température : 15 degrés environ.

SUBSTANCES.	FORMULE.	DENSITÉ.	TENSION	CONSTANTE CAPILLAIRE $a^2 = \frac{2f}{d}$	AUTEURS.
Alcool méthylique.........	CH^4O......	0,806	2,426	6,016	
Alcool éthylique..........	C^2H^6O.....	0,796	2,365	5,944	
Alcool amylique..........	$C^5H^{12}O$....	0,814	2,445	6,006	
Éther sulfurique..........	$C^4H^{10}O$....	0,725	1,796	4,954	
Oxyde d'éthyle et d'oxyle. .	$C^7H^{16}O$.....	0,801	2,338	5,820	
Benzoate de méthyle......	$C^8H^8O^2$.....	1,092	3,874	7,112	
Acétate de méthyle........	$C^3H^6O^2$.....	0,944	2,582	5,47	Bède.
Chloroforme.............	$C^2H^2Cl^6$....	1,480	2.812	3,80	Bède.
Formiate d'éthyle.........	$C^3H^6O^2$....	0,940	2,632	5,60	Bède.
Benzoate................	$C^9H^{10}O^2$....	1,052	3,661	6,986	
Acétate.................	$C^4H^8O^2$....	0,898	2,552	5,684	
Butyrate................	$C^6H^{12}O^2$....	0,889	2,547	5,727	
Oxalate.................	$C^6H^{10}O^4$....	1,082	3,336	6,147	
Bromure d'éthyle.........	C^2H^5Br....	1,419	2,437	3,436	
Iodure..................	C^2H^5I.....	1,9[illegible]1	2,909	3,014	
Chlorure................	C^2H^5Cl.....	0,874	1,982	4,46	Bède
Silicate................	$C^2H^5Si^2O^4$..	0,934	2,209	4,736	
Formiate d'amyle.........	$C^6H^{12}O^2$....	0,881	2,611	5,929	
Acétate.................	$C^7H^{14}O^2$....	0,876	2,611	5,959	
Butyrate................	$C^9H^{18}O^2$....	0,868	2,621	6,037	
Valérate................	$C^{10}H^{20}O^2$...	0,859	9,600	6,050	
Chlorure................	$C^5H^{11}Cl$....	0,874	2,455	5,616	
Bromure.................	$C^5H^{11}Br$...	1,205	2,603	4.317	
Iodure..................	$C^5H^{11}I$.....	1,509	2,885	3,825	
Acétone acétique..........	C^5H^8O.....	0,801	2,455	6,133	
Aldéhyde benzoïque.......	C^7H^6O.....	1,050	4,164	7,929	
Aldéhyde cuménique.......	$C^{10}H^{12}O$....	0,975	3,669	7,526	
Acide acétique...........	$C^2H^4O^2$....	1,060	2,957	5,576	
Acide butyrique..........	$C^4H^8O^2$....	0,967	2,779	5.746	
Acide valérique..........	$C^5H^{10}O^2$....	0,956	2,702	5.655	
Acide lactique...........	$C^3H^6O^3$....	1.245	4,191	,713	
Acide salycilique.........	$C^7H^6O^2$....	1,172	4,479	7,640	
Acide gaultérique.........	$C^8H^8O^3$.....	1,184	4.112	6,945	
Anhydride acétique.......	$C^4H^6O^3$....	1,079	3.302	6,121	
Benzine.................	C^6H^6.......	0,844	2,877	6,817	
Toluène.................	C^7H^8......	8,856	2,849	6,654	
Xylène..................	C^8H^{10}......	0,831	2,762	6,626	
Cymène..................	$C^{10}H^{14}$.....	0,861	2,849	6,586	
Amylène.................	C^5H^{10}......	0,651	1,753	5,380	
Cétène..................	$C^{16}H^{32}$.....	0,789	2,763	7,002	
Essence de térébenthine....		0,887	2,765		
Chlorure de benzoïde......	C^7H^5OCl...	1,218	4,067	6,679	Quincke.
Liqueur des Hollandais.....	$C^2H^4Cl^2$....	1,250	3,256	5,21	
Pétrole.................	—	0,798	2,566	—	Bède.
Protochlorure de carbone...	—	1.619	2,967	—	Quincke.
Bichlorure de carbone.....	—	1,619	2,980	—	Dupré.
Huile d'olive............	—	0,914	3,271	—	Id.
Glycérine...............	$C^3H^8O^3$.....	1,263	6,801	10,765	Quincke.

TABLEAU DONNANT, D'APRÈS LE DOCTEUR RÉVEIL,
LE POIDS DES GOUTTES DE DIVERS LIQUIDES EMPLOYÉS EN MÉDECINE,
MESURÉES AU COMPTE-GOUTTES
(20 gouttes d'eau distillée pesant 1 gramme).

NOMS DES LIQUIDES ET SUBSTANCES. Température : 15 degrés.	POID D'UNE GOUTTE.	NOMBRE DE GOUTTES POUR 1 GRAMME.	TENSION SUPERFICIELLE
Acide azotique	0,0370	27	5,55
Acide chlorhydrique	0,0500	20	7,50
Acide cyanhydrique au 8°	0,0402	25	6,03
Acide cyanhydrique au 14°	0,0420	24	6.30
Acide sulfurique	0,0350	28	5,25
Alcool à 86°	0,0160	62	2,40
Alcool nitrique	0,0189	53	2,83
Alcool de cochléaria	0,0181	55	2,71
Alcoolature d'aconit	0,0192	52	2,88
Ammoniac à 23°	0,0454	22	6,81
Chloroforme	0,0166	60	2,49
Eau distillée pure	0,0500	20	7,50
Eau de fleur d'oranger	0,0384	26	5,76
Eau de laurier-cerise	0,0500	20	7,50
Eau de Rabel	0,0181	55	2,71
Eau sucrée à 10 0/0	0,0500	20	7,50
Eau sucrée à 20 0/0	0,0500	20	7,50
Eau sucrée à 40 0/0	0,0500	20	7,50
Éther sulfurique	0,0111	90	1,66
Éther acétique	0,0256	39	5,85
Glycérine	0,0416	24	3,60
Laudanum Rousseau	0,0294	34	5,10
Laudanum Sydenham	0,0294	34	5,10
Liqueur d'Hoffmann	0,0116	86	1,74
Liqueur de Fowler	0,0434	23	6,51
Liqueur de Van Swieten	0,0333	30	4,99
Sirop à 35°	0,0555	18	8,32
Solution de sulfate de strychnine au 1/100e	0,0500	20	7,50
Solution de sulfate de strichnine au 1/1000e	0,0500	20	7,50
Solution d'atropine au 1/100e	0,0500	20	7,50
Solution d'atropine au 1/1000e	0,0500	20	7,50
Solution de nitrate d'argent part. égales	0,0500	20	7,50
Solution de nitrate d'argent au 1/4.	0,0500	20	7,50
Solution de nitrate d'argent au 1/8e.	0,0500	20	7,50
Solution de sulfate de zinc 0,30 pour 30 grammes	0,0500	20	7,50
Soude caustique à 36°	0,0636	16	2,40
Teinture d'arnica	0,0192	52	1,64
Teinture de belladone	0,0192	52	1,64
Teinture de colchique	0,0192	52	1,64
Teinture de digitale	0,0172	58	1,61
Teinture de rhubarbe	0,0185	54	1,62
Teinture de scille	0,0185	54	1,62
Teinture de valériane	0,0192	52	1,64
Teinture éthérée de digitale	0,0122	82	1,83
Vinaigre blanc 8 0/0	0,0378	26	5,67
Vinaigre radical	0,0276	36	4,14

NOMS DES LIQUIDES ET SUBSTANCES. Température : 15 degrés.	POIDS D'UNE GOUTTE.	NOMBRE DE GOUTTES POUR 1 GRAMME.	TENSION SUPERFICIELLE.
Baume du commandeur	0,0185	54	3,45
Élixir de longue vie	0,0196	51	2,94
Essence de térébenthine	0,0185	54	3,45
Essence de menthe	0,0196	51	2,94
Essence de moutarde	0,0213	47	3,19
Teinture éthérée de castoérum	0,0120	82	1,80
Teinture alcoolique de castoréum	0,0185	54	2,77
Teinture d'aloès	0,0172	58	2,85
Baume tranquille	0,0204	49	3,06
Huile de ricin	0,0227	43	3,40
Huile d'olive	0,0212	47	2,18
Huile blanche	0,0218	46	3,27
Huile d'amandes	0,0212	47	2,18
Huile camphrée	0,0202	49	3,03
Huile de croton	0,0208	48	3,01

XIV. — *Tension superficielle des métaux et des sels fondus.* — MM. Quincke et Dupré ont cherché à déterminer la tension superficielle de corps solides à la température ordinaire, qui ne se liquéfient qu'à une température plus ou moins élevée. M. Quincke a employé dans ce but deux méthodes différentes, qui lui ont fourni des résultats aussi concordants qu'on pouvait l'espérer de ces déterminations délicates et nécessairement peu précises. Il faisait : 1° fondre des fils des substances étudiées dans une flamme suffisamment chaude et déterminait le poids des gouttes qui en tombaient ; il appliquait ensuite la formule $p = 2\pi rf$, p étant le poids de chaque goutte et r le rayon du fil, et calculait la constante capillaire $a^2 = \frac{2f}{d}$ (d la densité ne pouvait être connue qu'approximativement) ; 2° pour les métaux et les sels plus fusibles, il les faisait fondre dans des tubes de verre effilés, et opérait par la même méthode ; 3° les sels étaient fondus également à l'extrémité d'un fil de platine d'un diamètre déterminé ; 4° on fondait les diverses substances dans un creuset et on les versait sur une plaque horizontale de porcelaine ou de platine ; il se formait ainsi une goutte, dont la surface supérieure était plane ; de la forme du contour et de l'épaisseur (l'étendue de la goutte étant supposée infinie ou très grande), on déduisait la constante capillaire du liquide. On n'observait la goutte qu'après sa solidification, et on admettait qu'elle ne changeait pas de forme en se solidifiant.

MM. Dupré et Lechartier ont déterminé le poids de gouttes solidifiées sur un plan, ainsi que leur cercle de base ; ils ont obtenu des nombres peu différents de ceux de M. Quincke.

Les deux tableaux suivants contiennent les résultats des déterminations de M. Quincke.

MÉTAUX. — TENSIONS PRIS DU POINT DE FUSION.

SUBSTANCES.	TEMPÉRATURE DE FUSION.	DENSITÉ.	TENSION SUPERFICIELLE.	COEFFICIENT CAPILLAIRE.
	Degrés.			
Potassium	58	0,865	37,09	85,74
Sodium	90	0,972	25,75	52,97
Palladium	1950	10,8	136,4	25,26
Zinc	360	6,9	87,68	25,42
Fonte	1200	7,5	101,7	27,14
Or pur	1200	17,099	131,5	15,39
Argent	1000	10,002	79,75	15,94
Cuivre	1090	2	59,2	14,44
Platine	2000	18,915	169,4	17,86
Cadmium	320	8,394	70,65	16,84
Étain	230	7,144	59.85	16,75
Mercure	— 40	13,596	58,79	8,646
Plomb	330	10,952	45,66	8,339
Bismuth	265	9,709	38,93	8,019
Antimoine	432	6,528	24,92	9,635
Sélénium	217	4,2	7,180	3,419
Brome	— 20	3,25	6,328	3,895
Soufre	111	1,966	4,207	4,280
Phosphore	43	1,833	4,194	4,575

TENSIONS DES SELS ET AUTRES SUBSTANCES FONDUS.

SUBSTANCES.	DENSITÉ.	TENSION SUPERFICIELLE.	COEFFICIENT DE CAPILLARITÉ.
Bromure de sodium	2,448	5	4,08
Bromure de potassium	2,199	4,93	4,49
Bromure d'argent	6,2	12,4	4
Iodure de potassium	2,497	6,04	4,84
Chlorure de lithium	1.515	6,46	8,53
Chlorure de sodium	1,612	6,78	6,41
Chlorure de potassium	1,612	7,06	8,76
Chlorure de calcium	2,120	10,07	9,49
Chlorure de strontium	2,770	11,33	8,18
Chlorure de baryum	3,700	15,34	8,29
Chlorure d'argent	5,3	21,68	8,18
Acide borique	1,75	8,631	9,865
Nitrate de soude	1,878	8,03	8,55
Nitrate de potasse	2,702	7,11	8,35
Sucre de canne	1,6	6,82	8,53
Sucre de raisin	1,3	5,85	9
Sucre de pectine	2	—	9,18
Blanc de baleine	0,842	3,32	7,89
Paraffine	0,736	3,16	8,14
Cire	0,969	3,40	7,061
Eau	1	8,79	17,58
Carbonate de lithine	1,787	15,54	17,39
Carbonate de soude	2,041	16,58	16,24
Carbonate de potasse	2	14,82	14,82
Sulfate de soude	2,104	18,56	17,64
Sulfate de potasse	2,1	16,73	16,92
Borax	—	21,60	17,28

Dans les corps solides existe-t-il une tension superficielle analogue à celle des liquides? Il semble très probable que la couche superficielle des corps solides jouit de propriétés moléculaires différentes de celles qui existent dans l'intérieur du corps; cette différence explique les changements de certaines propriétés des métaux en particulier, suivant la préparation qu'a subie la surface, surtout quand il sont en lames très minces. M. Karmasch, ayant soumis à la rupture des fils de divers diamètres, a reconnu que le poids pouvant provoquer cette rupture, pouvait être représenté par la formule :

$$P = \alpha . 2\pi r + \beta . \pi r^2,$$

α est la tension superficielle et β la cohésion intérieure et r le rayon; il a obtenu ainsi pour α les nombres suivants :

SUBSTANCES.	RÉCROUI.	RECUIT.	SUBSTANCES.	RÉCROUI.	RECUIT.
Fer	5731	1592	Argent (pur)	5253	2547
Platine	3025	2388	Or (pur)	3661	2228
Cuivre	2388	0	Laiton	2547	1751
Argent (non pur)	2388	478	Eau	0,008	—
Or (non pur)	1592	478	Mercure	0,0055	—
Zinc	559				
Acier	6685	955			
Argentan	6685	1114			

α suit sensiblement le coefficient de rupture intérieure surtout pour les métaux recuits.

D'après M. Quincke, divers phénomènes tels que la résistance des corps creux et laminaires, l'adhésion des métaux entre eux par le passage à la filière, leurs changements spontanés de forme et de grandeur, devraient être attribués surtout à cette tension superficielle et à ses variations.

XV. — *Lois générales relatives aux tensions superficielles et aux coefficients de capillarité des liquides.* — Les déterminations des tensions superficielles des liquides n'ont pas atteint jusqu'à présent une précision suffisante pour qu'on en ait pu déduire des lois aussi générales que celles qu'on a obtenues pour d'autres propriétés des corps, les chaleurs spécifiques par exemple.

Néanmoins, il n'est pas douteux que la tension superficielle, ou mieux les diverses tensions d'un même liquide en contact avec divers milieux, ne soient en relation avec les autres propriétés physiques des corps, mais exprimée par une fonction aussi inconnue que celle qui, en thermodynamique, relie le volume, la pression et la température d'un corps.

Voici toutefois les diverses observations générales qui ont été faites sur les tensions f et les coefficients de capillarité $\frac{2f}{d}$ ou a^2 des divers liquides.

M. Mendéléeff a déduit des nombreuses déterminations qu'il a faites les remarques suivantes : (C.R.*t*.L et LI), en désignant par *cohésion moléculaire* la quantité $2fp$, f étant la tension superficielle et p le poids atomique ($H=1$, $O=16$, $C=12$).

1° La cohésion moléculaire des homologues augmente en raison du poids de leur molécule en général de $n \times 69$, correspondant à $n\,CH_2$; cette augmentation varie toutefois de $n \times 50$ (benzine et toluène) à $n \times 90$ (amylène et cétène).

2° Les corps métamères possèdent la même cohésion moléculaire.

3° L'augmentation du carbone amène tantôt une élévation, tantôt un abaissement de la cohésion moléculaire, ce qui démontre que cette dernière quantité n'est pas égale à la somme des cohésions moléculaires des éléments.

4° M. Mendéléeff a comparé le coefficient de capillarité a^2 à la chaleur latente de vaporisation, à la température de l'ébullition ; il a donné le tableau suivant :

SUBSTANCES.	T TEMPÉRATURE DE L'ÉBULLITION.	COEFFICIENT DE CAPILLARITÉ à T°.	CHALEURS LATENTES à T°.
Eau	100	12,47	536,5
Alcool méthylique	68	5,15	264
Alcool éthylique	78	5,12	209
Alcool amylique	131	4,60	121
Acétate d'éthyle	74	4,51	106
Éther éthylique	35	4,37	91
Iodure d'éthyle	70	2,46	47

Comme on le voit, l'ordre est le même, sans qu'on entrevoie une relation simple entre ces deux quantités. Peut-être serait-elle plus évidente, si dans la chaleur latente on ne prenait que la partie relative au changement d'énergie interne du corps.

Wilhelmy a, de son côté (*Ann. Pogg.*, t. CXXXIV, 1864), des déterminations faites par Mendéléeff, Bède, et lui-même déduit les remarques suivantes relatives aux valeurs des tensions superficielles de diverses substances organiques :

1° L'augmentation de C dans une molécule augmente la tension superficielle, (font exception, l'acide lactique et l'anhydride acétique).

2° L'addition de O augmente la tension.

3° L'augmentation simultanée de C et de O augmente la tension.

4° L'addition de H seul diminue la tension.

5° L'addition de O, accompagnée d'une diminution de H, augmente la tension.

6° L'addition de Cl, Br, I, augmente la tension, avec diminution de H ; également dans certaines limites, quand H est ajouté et O enlevé.

7° L'addition de C^nH^{2n} ne change pas la tension, dans les combinaisons de même caractère chimique.

8° L'addition de O avec l'augmentation ou la diminution de C^nH^{2n} augmente la tension (exceptions : acides salycilique et gaultérique ; cétène et formiate d'amyle).

9° Les composés isomères n'ont la même tension que si le caractère chimique est analogue.

Pour les substances qu'il a étudiées, à des températures voisines de leur point de fusion, M. Quincke a cru pouvoir formuler les lois suivantes :

1° Toutes les substances de même constitution chimique à une température voisine de leur point de fusion ont le même coefficient de capillarité $a^2 = \frac{2f}{d}$.

2° Les substances, dans ces conditions, ont des coefficients de capillarité qui sont très approximativement égaux à $n \times 4{,}3$.

3° $n=1$. Sélénium, brôme, soufre, phosphore, bromures et iodures.

$n=2$. Mercure, plomb, bismuth, antimoine;
Chlorures, acide borique, nitrates, sucres, cire, paraffine;
Blanc de baleine, acide borique;

$n=3$. Or, argent, cuivre??

$n=4$. Platine, cadmium, étain;
Eau, carbonates, sulfates, phosphates;

$n=6$. Palladium, zinc, fonte;

$n=12$. Sodium;

$n=20$. Potassium.

Athanase Dupré a énoncé le principe suivant relativement à la relation qui existe entre la tension superficielle et la composition des corps :

La tension superficielle f divisée par le carré de la densité et multipliée par le poids anatomique donne un nombre constant pour les divers corps simples; en un mot $\frac{fp}{d^2} =$ constante.

MM. Bartoli et Cantoni (*N. Cimento*, t. VI, 1879 et *Atti R. Acca. dei Linnœi* t. IV, 1880) ont donné la loi suivante pour les constantes capillaires :

a^2 étant la constante capillaire $= \frac{2f}{d}$, c la chaleur spécifique, on a $\frac{a^2}{cd}$ égal à une constante pour les liquides contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre et du carbone, un peu plus faible pour les liquides qui contiennent en outre du chlore, du brome et de l'iode. On peut encore énoncer ce principe de la manière suivante : les chaleurs spécifiques ramenées à l'unité de volume sont proportionnelles à l'ascension des liquides dans les tubes cylindriques.

XVI. — *Dissolutions et mélanges.* — Diverses recherches ont été faites sur l'étude de la tension superficielle des mélanges de deux liquides ou des dissolutions salines; on n'a pu en général trouver de lois simples. Toutefois, on a pu représenter les résultats obtenus par des formules linéaires ou paraboliques, tant que les dissolutions étaient étendues; pour les dissolutions concentrées on trouve les mêmes irrégularités que pour l'étude des autres propriétés physiques des dissolutions dans les mêmes circonstances.

1. *Travail de Buliginski* (1868, *Ann. Pogg.*, t. CXXXIV). Buliginski a mesuré dans les mêmes tubes l'ascension de l'eau distillée et de diverses dissolutions salines; il comparait les hauteurs de ces derniers liquides à celle de l'eau représentée par 100, et prenait comme mesure de la tension superficielle les produits des hauteurs soulevées par la densité. Il pensait ainsi pouvoir éviter la mesure du diamètre des tubes; en réalité il n'en est pas ainsi, puisque la loi de Jurin n'est qu'approchée, et qu'il faudrait au moins faire la correction de Laplace, c'est-à-dire augmenter la hauteur du 1/3 du rayon. Sauf cette légère cause d'erreur, les déterminations de Buliginski ont été faites avec le plus grand soin et sont parfaitement concordantes. Si l'on représente par f, la tension superficielle de l'eau, f_1 celle d'une dissolution saline, on a pour exprimer f_1 la formule :

$$f_1 = f(p + kq);$$

p et q sont les poids d'eau et de sel entrant dans 1 gramme de la dissolution, comme $p+q=1$, on peut encore écrire :

$$f_1 = f[1 + q(k-1)].$$

Pour l'azotate de potasse, $k = 1{,}1628$, et pour le chlorhydrate d'ammoniaque $k=1{,}3895$.

Pour ce dernier sel, la hauteur du liquide soulevé est plus grand que pour l'eau pure, ce qui n'a lieu pour aucune autre des dissolutions étudiées par Buliginski.

M. Quineke (*Ann. Pogg.*, 1877, t. CLX) a cherché à déterminer la constante capillaire des dissolutions salines. Il avait employé deux méthodes différentes : l'ascension du liquide dans un tube capillaire, et la détermination de la forme d'une bulle d'air soufflée dans le liquide au-dessous d'une lame de verre; ces deux méthodes ne lui ont généralement pas donné des résultats très concordants, ce qu'il explique par ce fait que : 1° dans les tubes capillaires l'angle de raccordement n'est pas toujours nul; 2° que la surface libre des liquides, quand elle est très étendue, subit des variations spontanées en dehors de toute action étrangère, analogue à la réaction des corps élastiques; le voisinage d'un corps solide maintient au contraire les molécules dans un état de repos forcé qu'elles ne possèdent pas dans une grande surface. D'après M. Quincke, l'ascension dans un tube capillaire donne $f \cos \omega$ (ω étant l'angle de raccordement) et non f, ce qui est peut-être vrai dans sa manière d'opérer, le tube n'ayant pas été mouillé au-dessus du niveau atteint par le liquide; l'observation de la bulle d'air permet au contraire d'obtenir f et ω. Voici les principaux résultats qu'il a déduits de ses observations :

Abstraction faite des substances liquides, comme les acides chlorhydrique, nitrique et l'ammoniaque qui diminuent la valeur de la tension, cette quantité augmente avec la contenance en sel; la constante capillaire $a^2 = \frac{2f}{d}$ diminue au contraire en général, ce qui démontre que la tension varie plus lentement que

lade nsité ; la diminution est la plus grande pour les sels à grand équivalent, tandis que pour les dissolutions aqueuses et alcooliques des chlorures à faible équivalent ($LiCl, AzH^4Cl, MgCl$), il y a plutôt accroissement.

Pour les chlorures dissous dans l'eau, quelle que soit la nature du métal, M. Quincke a obtenu la formule :

$$f = 7,35 + 0,1783y,$$

y étant le nombre d'équivalents ajoutés à 100 équivalents d'eau et

$$f = 2,336 + 0,1097y$$

pour les chlorures dissous dans l'alcool.

Pour quelques autres sels on peut employer la même formule, mais non pour tous.

M. Valson (*Ann. de chim. et ph.*, 3e série, t. XX) a comparé entre elles des dissolutions salines très étendues contenant en grammes un équivalent du sel pour un litre d'eau ; il a trouvé que :

1° La constante capillaire $\frac{2f}{d}$, ou l'élévation dans un tube de 1mm de rayon, est plus forte que celle de l'eau pour les deux chlorures d'ammonium et de lithium.

Pour toutes les autres dissolutions, elle est moindre.

3° La variation de la hauteur est proportionnelle à la quantité de sel dissoute dans un gramme de la dissolution (étendue). (Cette loi concorde à peu près avec celle de Buliginski, si on observe que les expériences de M. Valson n'ont pas été faites avec une grande précision, et qu'en outre la densité d'une dissolution très étendue est toujours voisine de 1.)

4° Si l'on représente par h, h', h'', h'''.... les hauteurs correspondantes à un équivalent de sel dissous dans 1 litre, pour divers métaux M, M', M''....., avec un même métalloïde, les différences $h-h'$, $h-h''$....., sont constantes, quel que soit ce métalloïde.

5° La même loi est vraie pour les divers métalloïdes combinés à un même métal, pour les dissolutions faites dans les mêmes proportions. M. Valson a nommé *modules* ces différences.

Cette loi des modules n'est évidemment vraie que pour ces dissolutions très étendues et dans les limites de précision des expériences de M. Valson ; en voici le tableau :

MÉTAUX.	POIDS ATOMIQUE.	MODULE.	MÉTALLOIDES.	POIDS ATOMIQUE.	MODULE.
		mm.			mm.
Ammonium	18	0,00	Chlorures	35,5	0,0
Lithium	7	0,05	Carbonates	30	0,5
Sodium	23	1,2	Azotates	62	1,0
Magnésium	12	1,4	Bicarbonates	52	1,1
Calcium	20	1,4	Sulfates	48	1,2
Potassium	39	1.5	Sulfites	40	1,3
Manganèse	27,5	2,5	Hyposulfites	56	1,4
Fer	28	2,5	Bromures	80	2,1
Zinc	32,5	2,7	Iodures	127	3,9
Cuivre	32	2,9			
Strontium	44	2,9			
Baryum	69	3,9			
Cadmium	56	4,3			
Argent	108	5,5			
Plomb	404	5,9			
Thallium	203	7,9			

M. Rodenbeck (*Inaugur. Diss. Bonn.*, 1879) a étudié divers mélanges.

Pour l'alcool et l'eau mélangés en toutes proportions à 17°,5, il a trouvé que la racine carrée du coefficient de capillarité a^2 était donnée par la formule :

$$a = 2{,}392 + 1{,}001\pi - 2{,}641\pi^2 + 3{,}040\pi^3,$$

π étant le volume d'alcool pour 100 volumes d'eau.

Le même auteur a étudié également les mélanges suivants, dans lesquels il n'y a pas de contraction :

Pétrole (rectifié) et chloroforme,

Alcool (absolu) et chloroforme,

Ether (absolu) et chloroforme,

Ether (absolu) et pétrole.

Si δ_1 et δ_2 sont les poids spécifiques des liquides employés, v_1 et v_2 les volumes mélangés, on a pour la densité δ du mélange :

$$\delta = \frac{\delta_1 \dfrac{v_1}{v_2} + \delta_2}{\dfrac{v_1}{v_2} + 1}.$$

Si a_1 et a_2 sont les racines carrées des constantes capillaires des deux composants du mélange et de ce dernier, on a :

$$a = \frac{a_1 \dfrac{v_1}{v_2} + a_2}{\dfrac{v_1}{v_2} + 1};$$

ou en introduisant les densités :

$$a = a_1 + \frac{a_2 - a_1}{\delta_2 - \delta_1}(\delta - \delta_1) = \alpha + \beta(\delta - \delta_1).$$

Pour le mélange de chloroforme et le pétrole, on a :

$$a = 1{,}9061 - 0{,}9342\,(\delta - \delta_1);$$

Alcool et chloroforme

$$a = 1{,}89118 - 0{,}693\,(\delta - \delta_1);$$

Éther et chloroforme

$$a = 1{,}995 - 0{,}4216\,(\delta - \delta_1).$$

Le même auteur a déterminé les nombres suivants :

		a^2	a	Δ
CH_2O_2	Acide formique.......	6,3531	2,5205	
$C_2H_4O_2$	Acétique............	6,1873	2,4914	0,0291
$C_3H_6O_2$	Propionique..........	6,0549	2,4606	0,0306
$C_4H_8O_2$	Butyrique...........	5,8807	2,4250	0,0350
$C_5H_{10}O_2$	Valérianique.........	5,7398	2,3957	0,0293
				0,0312 moyenne

C'est-à-dire que les racines carrées des coefficients de capillarité décroîtraient de 0,0312 pour une augmentation de CH^2 dans la molécule, pour les acides organiques de la formule $C_nH_{2n}O_2$.

M. Duclaux a étudié avec beaucoup de soin, surtout au point de vue pratique, les mélanges d'eau et d'alcool. Il a employé, dans ce but, le compte-gouttes décrit plus haut, c'est-à-dire une pipette de 5^{cc}, donnant 100 gouttes pour l'eau distillée à 15 degrés. Il a construit des tables donnant le degré alcoolique des mélanges à diverses températures, d'après le nombre de gouttes fournies. Ce procédé est surtout recommandé pour l'étude des mélanges très pauvres en alcool, pour lesquels l'alcoomètre est peu sensible, tandis qu'au contraire, c'est pour ces mélanges que la tension superficielle varie le plus rapidement.

Voici un extrait du tableau donné par M. Duclaux (*Ann. de chim. et de phys.*, 5e série, t. II, p. 256) pour la température de 15°.

Alcool.	Gouttes.	Différence.
0	100	»
10	144	44
20	176	32
30	204.5	28,5

Alcool.	Gouttes.	Différence.
—	—	—
40	225,5	21
50	243	17,5
60	251	8
70	255,5	4,5
80	258,5	3
90	261,5	3
100	270	9,5

Il y aurait un minimum de variation entre 90 et 100.

Ce même procédé est applicable à la détermination du degré des vins (non sucrés), parce que leur densité est toujours voisine de celle de l'eau; la tension superficielle, au contraire, est très voisine de celle du mélange et ayant la même contenance en alcool. Déjà Arthur, ainsi que MM. Musculus et Valson avaient proposé, pour déterminer la richesse alcoolique des vins, l'emploi des tubes capillaires. Voici, d'après M. Duclaux, le nombre de gouttes correspondant (à la température de 15 degrés) à divers vins; l'eau distillée donnant toujours 100 gouttes :

Alcool pour 100.	Nombre de gouttes.
—	—
3	119,5
4	124
5	128,5
6	132,5
7	137
8	141
9	145,5
10	149,5
11	153,5
12	157,5
13	161,5
14	165,5
15	169

Pour la détermination rapide de la richesse alcoolique des vins, M. Duclaux a proposé d'employer comme compte-gouttes, une petite pipette cylindrique, graduée, dans laquelle on mesurerait le volume correspondant à l'écoulement de 20 gouttes; quatre graduations sont faites sur quatre génératrices à 90° l'une de l'autre, correspondant aux températures de 4, 10, 15 et 20°.

M. Duclaux a également étudié à l'aide du compte-gouttes les mélanges d'eau avec les divers alcools et les acides gras. Il a reconnu que les alcools et les acides des degrés supérieurs réduisent rapidement la tension superficielle de l'eau, d'autant plus, à poids égal, que l'équivalent est plus élevé.

Pour 100 équivalents d'eau et 1 du corps ajouté, il a trouvé les résultats suivants :

Eau	100 gouttes.
Acide formique.........	101 —

Acide acétique.........	105 gouttes.
— propionique......	113 —
— butyrique........	152 —
— valérianique......	183 —
— caproïque........	263 —
— caprique ($0^{gr},4$)...	133,5 —

Ce dernier corps, dans cette proportion, agissait autant que 27 pour 100 d'acide acétique.

D'après M. Duclaux, si l'on trace les courbes représentant les tensions superficielles des dissolutions, en prenant ces dernières comme ordonnées et pour abscisses les proportions centésimales en volume du corps auquel elles se rapportent, on voit que toutes ces courbes ressemblent à des paraboles allongées, ou plus exactement à la courbe exponentielle $y = k\,(e^x - 1)$. De plus, les valeurs de x qui, dans diverses dissolutions, correspondent à la même valeur de y, sont proportionnelles entre elles dans la série des alcools et celle des acides gras.

M. Duclaux a trouvé les rapports suivants :

$$\frac{\text{Ac. méthylique}}{\text{Ac. amylique}} = 33, \quad \frac{\text{Ac. éthylique}}{\text{Ac. amylique}} = 17, \quad \frac{\text{Ac. butylique}}{\text{Ac. amylique}} = 2,7,$$

$$\frac{\text{Ac. caprilique}}{\text{Ac. amylique}} = 0,061, \quad \frac{\text{Ac. formique}}{\text{Ac. acétique}} = 3, \quad \frac{\text{Ac. butyrique}}{\text{Ac. acétique}} = 0,11.$$

En d'autres termes, si l'on représente la relation qui lie la quantité x (proportion centésimale en volume) et la tension superficielle y par $x = f(y)$, pour un corps quelconque, on aura pour les autres termes de la même série $x = kf(y)$. Ceci ne s'applique toutefois qu'à des dissolutions étendues, les seules qu'on peut obtenir, du reste, avec les termes élevés.

XVII.—*Phénomènes électro-capillaires*.—On avait remarqué, il y a longtemps, qu'une goutte de mercure servant d'électrode pour la décomposition de l'eau changeait de forme, ou bien était le siège de mouvements divers et de tourbillons se transmettant au liquide environnant. Après avoir attribué ces faits à l'électricité elle-même, on avait reconnu qu'ils étaient dus plutôt aux couches très minces de substances qui se déposent à la surface du mercure, par suite de l'électrolyse, et qui changent la tension superficielle de la surface commune aux deux liquides. Des effets analogues se produisent, du reste, quand on modifie la nature du liquide qui recouvre le mercure. Ainsi, supposons qu'on ait placé au fond d'un vase plat rempli d'eau acidulée une large goutte de mercure ; si on ajoute du bichromate de potasse au liquide, la goutte s'oxyde à la surface et s'étale ; si on remplace le liquide acide par une dissolution d'hyposulfite de soude, la surface du mercure se désoxyde et la goutte se contracte. Avec une dissolution d'acide chromique au-dessus du mercure, si l'on place sur le bord du vase un fil de fer, qui arrive très près de la goutte de mercure, celle-ci en s'étalant touche le fil de fer ; elle forme alors un élément de pile avec le fer, et l'hydrogène qui se dégage réduit le mercure. La goutte par suite se contracte et cesse de toucher le fil de fer ; il se produit ainsi des oscillations continuelles dues à

l'oxydation et à la désoxydation successives de la surface du mercure (Lippmann, *Journal de physique*, t. I).

En 1845, l'éminent physicien américain Draper, avait constaté que si l'on met au-dessus du mercure contenu dans un tube capillaire de l'eau acidulée, et que l'on fasse passer un courant allant de l'eau au mercure, la dépression de ce dernier augmente, ce qui faisait penser à Draper qu'il *pourrait y avoir identité entre les forces capillaires et électriques.*

C'était aller trop loin que d'admettre cette identité, mais il existe tout au moins entre ces forces une relation que M. Lippmann a mise en évidence par des expériences très précises et très ingénieuses (*Ann. de chim. et de phys.*, 1875, 5e série, t. V).

Il a été surabondamment démontré, dans le courant de cette analyse, que la surface des liquides en contact avec leur propre vapeur, un gaz quelconque, un autre liquide ou un solide, possède une espèce d'énergie particulière qui a été désignée sous le nom de tension superficielle. D'un autre côté, d'après l'hypothèse mise en avant par Volta, on admet également que quand deux corps sont en contact, il s'établit entre eux une différence électrique déterminée, ou comme l'on dit, une certaine différence de potentiel (1).

M. Lippmann a fait voir qu'il existe une relation constante entre la tension superficielle de la surface commune du mercure et de l'eau acidulée et la différence de potentiel de ces deux corps; ce qui est évident *à priori*, puisque toutes les propriétés des corps doivent dépendre de la nature de leurs molécules et des forces qui existent entre ces dernières. Pour cela, il a fait varier la différence de potentiel de ces deux liquides à l'aide de la polarisation électrique.

Quand on fait passer un courant à travers un liquide décomposable par ce courant, les électrodes servant à l'introduction et à la sortie du courant prennent des propriétés particulières qu'on a désignées, en disant que ces électrodes sont polarisées, et dont la principale est de produire un contre courant qui annule le premier, si celui-ci est trop faible pour décomposer le liquide, ou en diminue l'intensité, si la décomposition a lieu. Dans tous les cas, on démontre l'existence de la polarisation par la production d'un courant de sens contraire au courant primitif et de faible durée, quand, supprimant la pile, source du courant pri-

(1) Quelle est la définition du potentiel électrique? Étant donnée une molécule chargée d'une quantité q d'électricité, son action sur une molécule contenant l'unité d'électricité et placée à la distance r sera $f = \frac{q}{r^2}$, et par définition le potentiel $V = \frac{q}{r}$, dont la dérivée par rapport à r, est égale à $-\frac{q}{r^2}$ ou $-f$. Pour une série de molécules contenant des quantités $q, q', q'', \ldots$ d'électricité, à des distances $r, r', r'', \ldots$ d'une molécule contenant l'unité d'électricité, le potentiel $V = \frac{q}{r} + \frac{q'}{r'} + \frac{q''}{r''} + \ldots = \Sigma . \frac{q}{r}$. Pour un corps chargé d'électricité, $V = \int \frac{\varepsilon ds}{r}$, ε étant la quantité d'électricité répandue sur l'élément ds de sa surface.

En un point quelconque pris dans l'intérieur de divers conducteurs en contact, de même nature et électrisés, le potentiel, dû aussi bien à la charge de ces corps que de ceux qui peuvent agir par influence sur ceux-ci, est la même à l'état d'équilibre, ou varie d'une manière continue, quand l'équilibre n'existe pas. Si les corps en contact sont de natures différentes, le potentiel change brusquement de valeur, de part et d'autre de chaque surface de séparation; cette différence de potentiel, indépendante de l'étendue des surfaces, est encore nommée souvent, comme l'avait f‥ Volta, force électromotrice.

mitif, on la remplace par un galvanomètre. On peut attribuer dans le cas, où la décomposition n'a pas lieu, la polarisation à une sorte de condensation électrique sur les électrodes, le liquide jouant le rôle d'un diélectrique, et les deux électrodes celui des deux armatures d'un condensateur ; quand elle a lieu, en outre, aux produits de la décomposition qui s'accumulent sur les électrodes et même peuvent en modifier la nature ; cette dernière action, pour les courants intenses, peut devenir prédominante.

Si donc on fait passer dans de l'eau acidulée à l'aide de deux électrodes de mercure, un très faible courant incapable de la décomposer, l'électrode négative se sera chargée d'une quantité $-q$ d'électricité et l'électrode positive d'une quantité $+q$, quand la polarisation aura arrêté à peu près complètement le courant primitif. Si une des électrodes a une surface très grande par rapport à l'autre, la différence de potentiel, pour la première, ne sera pas sensiblement modifiée, et par suite ne variera que pour la seconde. Le même effet se produira si le courant est assez intense pour décomposer le liquide ; sur l'électrode à large surface, le dépôt de gaz (oxygène) et l'oxydation qui en résultera, seront trop faibles pour modifier sensiblement la surface du mercure ; au contraire, l'électrode à faible surface sera notablement modifiée, soit par l'oxydation, quand elle est positive, ou la présence de l'hydrogène quand elle sera négative. Donc, de toutes façons, une faible surface de mercure servant d'électrode conjointement avec une grande, est modifiée par suite du passage du courant, par la condensation de l'électricité qui s'y produit, et par le dégagement du gaz (hydrogène), même imperceptible, qui peut y prendre naissance, ou encore l'oxydation. On comprend donc que la tension superficielle de la surface commune du mercure et de l'eau dans un tube capillaire doive varier, comme l'ont constaté Draper et M. Lippmann.

On peut démontrer ce fait expérimentalement à l'aide de l'appareil suivant, qui n'est que celui de M. Lippmann, légèrement modifié, et que chacun peut construire avec la plus grande facilité.

Un vase A (fig. 24), formé d'un flacon à large goulot dont on a coupé le fond, est fermé en bas par un bouchon de caoutchouc *a*, traversé par un tube de verre, muni d'un robinet de verre. Un fil de platine α aplati, passe entre la tubulure et le bouchon et communique avec le mercure contenu dans ce vase. Le flacon A est fixé à un support qui permet de le soulever ou de l'abaisser à volonté et de le placer à une hauteur déterminée.

Le tube *bc* se continue par le tube de caoutchouc *cde*, à canal intérieur très étroit. Ce dernier est relié à un tube capillaire *efg* fixé sur une planchette ou une lame de verre, si l'on veut pouvoir projeter le phénomène ; le tube est divisé ou placé en avant d'une échelle divisée que porte la planchette. Celle-ci, et par suite, le tube peuvent tourner autour d'un axe horizontal et un index se déplaçant sur un cadran divisé permet de déterminer l'inclinaison du tube.

Le tube capillaire est recourbé à angle droit à son extrémité et plonge dans un petit vase de verre B, de même forme que le vase A et porté par une étagère pouvant se hausser ou se baisser ; au fond de ce vase on verse du mercure et au-dessus on met de l'eau acidulée ; un fil de platine β ou mieux une petite lame de platine passant entre le bouchon et le col inférieur communique avec le mercure.

Le tube capillaire peut avoir un diamètre très variable, suivant la sensibilité qu'on veut donner à l'appareil, et les expériences que l'on veut faire ; on peut même avoir plusieurs tubes de diamètres différents que l'on substituera facilement les uns aux autres. En soulevant le vase A suffisamment, on remplit le tube capillaire de mercure jusqu'à faire couler ce dernier par l'extrémité g ; en l'abaissant, on aspire l'eau acidulée et on en remplit le tube ; on répète plusieurs fois cette manœuvre de manière à bien mouiller les parois du tube, et on la renouvelle, quand on a été longtemps sans se servir de l'appareil. Puis on fixe le vase A de telle sorte que le ménisque soit à peu près au milieu du tube ; pour des raisons qui seront exposées plus loin, on doit, pendant cette opération,

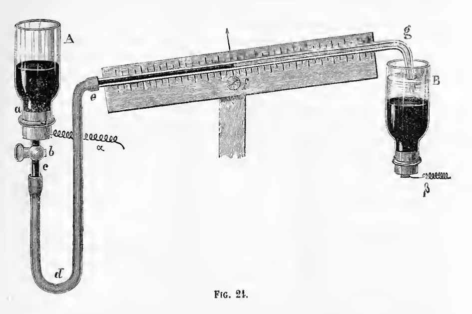


Fig. 21.

surtout si le tube est très fin, réunir les fils α e β, le mercure atteignant ainsi plus vite sa position d'équilibre. L'angle de raccordement du mercure et des parois mouillées d'eau acidulée est de 180°.

Avec cet appareil on constate les faits suivants, l'angle du tube avec l'horizon étant d'environ 5°, et son diamètre de $0^{mm},1$ à $0^{mm},5$:

1° On relie le fil α au pôle négatif et le fil β au pôle positif d'un élément Daniell ; on voit aussitôt le mercure se retirer du côté du vase A, d'une longueur variable, suivant le diamètre du tube et son inclinaison ; avec un diamètre de $0^{mm},5$ et une inclinaison de 5° environ, la course atteint environ 50^{mm} ;

2° Un galvanomètre inséré dans le circuit, se dévie rapidement au moment de la fermeture du courant, puis se rapproche du zéro, qu'il n'atteint cependant pas complètement, si le tube a un diamètre un peu fort ;

3° En supprimant la pile et fermant le circuit par le galvanomètre, le mercure revient au point primitif, et on constate une déviation inverse du galvanomètre, qui diminue rapidement ;

4° Quelles que soient les résistances intercalées dans le circuit, l'amplitude de la course du mercure reste la même;

5° Si, au contraire, on réunit les deux pôles de la pile par un circuit secondaire de résistance variable, cette amplitude sera d'autant plus faible, que ce deuxième circuit sera plus conducteur;

6° Si on fait communiquer le fil α avec le pôle positif, et le fil β avec le pôle négatif, le mercure avance au lieu de reculer; pour un courant faible, les amplitudes des deux courses sont les mêmes. Mais, déjà avec un Daniell, il y a oxydation du mercure et le courant dans le galvanomètre conserve une plus grande intensité que précédemment; le mercure ne revient plus exactement à la même position, quand on supprime le courant. Si, au contraire, on en renverse le sens, le mercure oxydé, reste d'abord en place et ne recule que quand toute trace d'oxydation a disparu à sa surface, et qu'il est redevenu brillant; au contraire, le mercure du tube, après avoir été négatif, remonte immédiatement dès que le courant est changé de sens, ce qui prouve qu'il n'y a pas de condensation sensible d'hydrogène à sa surface.

De tous ces faits, M. Lipmann a déduit la loi suivante:

1° *La tension superficielle à la séparation du mercure et de l'acide sulfurique étendu est fonction de la différence électrique qui a lieu à cette surface.*

En se fondant sur ce principe, M. Lippmann a construit l'électromètre suivant qui permet d'apprécier des forces électromotrices mesurables par aucun autre appareil, qui n'a qu'une capacité électrique assez faible, et en outre possède une très grande rapidité dans les indications qu'il donne, à cause de sa faible inertie.

Un tube de verre A (fig. 25), de 1 mètre de hauteur et de 7 millimètres de diamètre environ, ouvert aux deux bouts, est soutenu par un support bien solide dans une position verticale. La partie inférieure a été effilée à la lampe en plusieurs fois, de façon que le diamètre intérieur de la partie fine soit réduit à quelques millièmes de millimètres Cette pointe capillaire plonge dans l'acide sulfurique étendu (1/6 d'acide sulfurique en volumes) contenu dans un tube à réaction B fixé au-dessous du premier tube. Au fond de ce tube B se trouve une masse de mercure.

Dans le tube A, on a versé une colonne de mercure assez haute pour que le mercure se maintienne par sa propre pression vers l'extrémité de la pointe capillaire (750 millimètres, par exemple).

Les masses de mercure A et B sont mises en communication avec deux bornes électriques isolées par l'intermédiaire des fils de platine α et β soudés aux parois des tubes, et les traversant.

La pointe capillaire, légèrement recourbée, vient s'appliquer contre la paroi du tube B, afin d'être à portée du microscope M, qui est fixé horizontalement devant ce tube et grossit 250 fois. Afin de faciliter la mise au point, ce microscope est porté par un petit trépied à vis calante.

Les pointes des trois vis calantes reposent sur une plate-forme qui fait partie du support de l'appareil. La pointe de l'une des vis tourne dans une petite cavité conique; la pointe de la deuxième vis est mobile dans une rainure rectiligne; la pointe de la troisième appuie sur un plan horizontal, un fort ressort à boudin

tend à rapprocher le trépied de la plate-forme. Cette disposition permet de mettre au point, et supprime tout ballottement. Le microscope est pourvu d'un réticule, ou mieux encore, d'un micromètre oculaire tracé sur verre. Pour obtenir une image nette, il faut que l'axe du microscope soit bien perpendiculaire à la paroi du tube B, qui, dans certains appareils est plane, du côté du microscope.

On peut comprimer l'air au-dessus du mercure A, à l'aide d'une presse à vis qu'on manœuvre au moyen de la manivelle V; sous cette presse, se trouve un sac de caoutchouc allongé, à paroi épaisse, contenant de l'air. Ce sac commu-

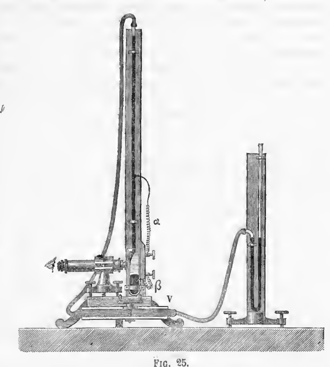


Fig. 25.

nique, d'une part, avec le haut du tube A, et de l'autre avec un manomètre à air libre, disposé à côté de l'appareil. (1).

(1) La préparation et l'installation du tube exigent quelques précautions quej 'indiquerai sommairement : 1° on étire le tube à une extrémité pour pouvoir y fixer le caoutchouc destiné à la compression de l'air; 2° on soude le fil α vers le milieu du tube; 3° on étire ensuite le tube à l'autre extrémité, en une pointe assez longue et à parois épaisses, à laquelle, par deux courbures en sens inverses, on donne la forme d'une baïonnette; puis avec une flamme plus petite on forme une pointe plus capillaire, à parois épaisses également. Pour achever la pointe, d'après les indications données par M. Lippmann, on se sert d'une toute petite flamme fournie par un bec veilleuse; on saisit le tube entre le pouce et l'index de chaque main de part et d'autre de la partie qui doit être étirée, les autres doigts étant arqueboutés les uns contre les autres, et les bras appuyés sur la table; l'autre extrémité du tube est appuyée sur un support. Quand le verre est rouge, on l'étire brusquement hors de la flamme, en écartant les doigts de chaque main qui tiennent le tube; on obtient ainsi une pointe très droite, très régulière, dont le dia-

Après avoir rempli l'appareil, on comprime l'air au-dessus de A, de façon à faire sortir même un peu de mercure, en mettant les fils α et β en communication métallique. Cela fait, on rétablit la pression atmosphérique au-dessus du mercure A. Le ménisque M qui termine le mercure dans la pointe capillaire, 'arrête alors dans une position déterminée, qui constitue le zéro de l'appareil. En déplaçant le microscope, on fait en sorte que le zéro du micromètre, soit tangent à l'image du ménisque. Le zéro ne devient absolument fixe qu'au bout de quelques jours.

Pour mesurer la force électromotrice d'un élément de pile, on fait communiquer son pôle négatif avec le fil α ou le mercure du tube, et le pôle positif avec le fil β; puis, en tournant la manivelle, on ramène le ménisque vis-à-vis du zéro du micromètre, et on lit sur le manomètre la pression exercée. Pour en déduire la force électromotrice, il faut avoir recours à une table tracée d'avance, en faisant passer dans l'appareil des courants dont la force électromotrice soit connue, et qu'on obtient en se fondant sur les lois relatives aux courants dérivés; le maximum d'action a lieu pour un courant ayant une force électromotrice égale à 0,9 d'un Daniell ; dans le voisinage du zéro, la pression à exercer est sensiblement proportionnelle à la force électromotrice du courant que l'on fait passer dans l'électromètre.

A l'aide de cet appareil, M. Lippmann a trouvé qu'un élément Leclanché a une force électromotrice égale à 1,450 Daniell; un élément formé par du zinc amalgamé — eau acidulée — zinc ordinaire équivaut à 0,0081 d'un Daniell. Cet électroscope a été employé par M. Marey, pour étudier les courants développés dans les poissons électriques, et il se recommande surtout pour les expériences de physiologie, à cause de l'instantanéité de ses indications. On peut avec cet électromètre apprécier jusqu'à $\frac{1}{10000}$ Daniell.

mètre intérieur atteint quelques millièmes de millimètre; on en coupe l'extrémité avec des ciseaux ou mieux avec l'ongle du pouce, en appuyant la partie latérale de la pointe contre l'intérieur de la première phalange de l'index.

On place le tube dans l'appareil, afin de s'assurer si la pointe est dans une position convenable pour être observée avec le microscope; l'eau acidulée monte par capillarité jusqu'au dessus de la partie ultra-fine; si cela n'avait pas lieu, cela tiendrait à ce que le tube serait fermé en bas; on devrait alors le raccourcir progressivement.

Pour remplir facilement le tube de mercure, de manière à obtenir sûrement une colonne continue non coupée dans la pointe par des bulles d'air, on fixe le tube dans un support à pince, permettant de le faire tourner autour d'un axe horizontal, et on opère de la manière suivante :

1° Le tube étant légèrement incliné, la pointe en bas, on verse par le haut à l'aide d'un entonnoir effilé et recourbé, quelques gouttes d'eau acidulée, qui, arrivée en bas, reste séparée par de l'air du liquide remplissant la pointe. Par la force centrifuge, en prenant le tube en main, et lui imprimant quelques oscillations, la pointe en bas, on réunit les deux masses liquides, qui remplissent presque toute la partie effilée du tube.

2° Plaçant de nouveau le tube légèrement incliné dans son snpport, on y verse une grosse goutte de mercure, qui déplace une partie de l'eau acidulée et se trouve réunie à cette dernière, sans interposition d'aucune bulle d'air; si ccpendant il en restait quelqu'une, on chercherait à la faire partir par quelques coups légers donnés sur le tube.

3° On place le tube verticalement et l'on continue à verser du mercure, jusqu'à ce qu'il atteigne le fil de platine α.

4° On remet le tube en place, et l'on observe dans le microscope la descente du mercure dans la pointe, tandis que l'on en verse peu à peu par le haut, les fils α et β étant réunis.

5° On cesse de verser du mercure quand il commence à s'écouler par l'extrémité de la pointe. Si eela n'a pas lieu, même quand le mercure atteint le haut du tube, on relève ee dernier et on raccourcit la pointe progressivement comme il a été dit.

M. Lippmann a découvert également un second fait non moins intéressant. Il résulte des expériences qui viennent d'être exposées, que si le mercure est polarisé négativement, sa tension superficielle augmente ; s'il est polarisé positivement, sa tension diminue. Mais à une augmentation de la tension, correspond une diminution de la surface de contact entre le mercure et l'eau acidulée, en comptant comme telle le ménisque et une partie de la paroi du tube imbibée d'eau acidulée ; une diminution de la tension amène au contraire une augmentation de la surface de contact. En définitive, l'électrisation négative du mercure *occasionne donc une diminution de la surface de contact et son électrisation positive une augmentation de cette surface.* Si, mécaniquement, on augmente ou l'on diminue la surface du mercure et de l'eau acidulée, le mercure s'électrise également, conformément à la loi suivante, énoncée par M. Lippmann :

Lorsque, par des moyens mécaniques, on déforme la surface du liquide, la différence électrique de cette surface varie dans un sens tel que la tension superficielle développée s'oppose à la continuation du mouvement, en vertu de la première loi.

On peut vérifier ce fait avec l'appareil décrit précédemment page 50 :

1° En élevant rapidement le vase A, le mercure monte le long du tube ef, et *s'électrise négativement*, comme on peut le constater à l'aide d'un électroscope condensateur ordinaire, ou l'électroscope à quadrans de Thomson, ou encore en déterminant avec un galvanomètre le sens du courant électrique produit. Précédemment le mercure montait, quand ce dernier était *polarisé positivement.*

2° Si l'on fait redescendre le mercure en abaissant le vase A, le mercure *s'électrise positivement ;* quand il descendait par l'action d'un courant, il était *polarisé négativement.*

3° Si l'on élève suffisamment le vase A, le mercure s'écoule plus ou moins rapidement par l'extrémité du tube dans le vase B, suivant l'élévation de A, le diamètre du tube, et celui de la pointe effilée qui le termine.

Pendant l'écoulement, le mercure s'électrise aussi négativement, puisqu'il augmente de surface, chaque fois qu'une goutte se forme à l'extrémité du tube ; le mercure qui est au fond du vase B, au contraire, s'électrise positivement par l'absorption des gouttelettes formées et par suite de la diminution de volume qui en résulte. L'extrémité du tube peut affleurer la surface du mercure du vase B, le courant devient beaucoup plus intense, par suite de la diminution de la résistance ; mais si le tube plonge davantage, le courant cesse.

4° Si le tube capillaire n'est pas trop effilé, et le vase A assez élevé, l'écoulement du mercure a lieu sous forme de veine continue ; le courant produit devient bien plus intense, et peut même continuer sans que la pointe du tube plonge dans l'eau acidulée ; il cesse de se produire, si la partie trouble de la veine formée de gouttelettes distinctes est hors du liquide, ou encore si la partie pleine rencontre la surface du mercure du vase B.

M. Lippmann s'appuyant sur le principe de la conservation de l'énergie, a fait voir que cette électrisation est la conséquence de la relation qui existe entre la tension superficielle et la différence électrique des liquides. Ce qui prouve bien, du reste, que l'électrisation s'oppose à la continuation du mouvement, c'est que le mercure déplacé par suite d'un courant dans

l'appareil décrit plus haut ou l'électroscope ne revient rapidement à sa position d'équilibre que si le circuit est fermé, et que l'électricité dégagée peut se dissiper par le passage du courant ; on peut comprimer notablement le mercure de l'électromètre, sans qu'il coule, les fils α et β restant isolés ; celui-ci coule immédiatement dès qu'ils sont réunis.

Comme précédemment, le lien qui fait dépendre le dégagement d'électricité du changement d'étendue de la surface de contact, est évidemment la variation de la tension superficielle produite par cette dernière modification. Quand, par une action mécanique, on augmente la surface d'un liquide, il doit se produire un effet analogue à celui qui a lieu quand on tend une membrane solide, c'est-à-dire que la tension doit augmenter ; mais ici l'augmentation n'est que temporaire, par suite de l'afflux des molécules de liquide de l'intérieur qui viennent rétablir l'équilibre. Les expériences de M. Quincke ont démontré, en effet, que la tension superficielle d'une surface fraîche assez étendue est toujours plus grande immédiatement quand elle vient d'être préparée, que quelque temps après.

Si donc on fait monter le mercure dans le tube capillaire, d'après la première loi, à une plus grande tension doit correspondre une différence négative plus grande des deux liquides, d'où l'électrisation négative du mercure. L'eau accidulée se trouve, en effet, placée en réalité entre une surface de mercure restée invariable (celle du vase B) et du mercure à plus forte tension (celui du tube) ; il se produit une électrisation des deux métaux, comme quand on plonge dans un même liquide deux métaux différents ; et puisque la polarisation négative produisait une augmentation de tension, réciproquement l'augmentation de tension due à une action mécanique produira la même électrisation. La diminution de la surface produit les effets inverses : c'est-à-dire d'abord, 1° une diminution de la tension superficielle, comme cela a lieu dans un fil tendu dont on supprime la charge, puis 2° retour progressif à l'état normal par la rentrée du liquide à l'intérieur, et enfin 3° l'électrisation positive du mercure, qui accompagne la diminution de tension, d'après la première loi.

Nul doute que ces effets ne se produisent également à la surface libre du mercure en contact avec l'air et d'autres liquides non conducteurs, sans qu'on puisse le constater par les mêmes méthodes. C'est ce qui expliquerait, d'après M. Lippmann, les nombres si différents obtenus pour la tension superficielle du mercure, et les variations brusques qui se produisent dans la forme des gouttes de mercure, comme l'a constaté M. Quincke, et qu'on ne saurait attribuer complètement à la présence des poussières de l'atmosphère et aux changements de la nature de la surface dus à leur dépôt.

En se fondant sur les modifications apportées par le passage d'un courant à la tension superficielle du mercure, M. Lippmann a fait construire une machine très ingénieuse, dans laquelle la réaction du mercure électrisé positivement ou négativement sur les parois des tubes capillaires où il est renfermé, fait monter ou descendre des paquets de tubes capillaires formant des sortes de piston, dont le mouvement vertical est transformé en mouvement de rotation ; inversement, en faisant tourner la machine à la main, on engendre un courant électrique. Il existe donc, dans cette machine électro-capillaire, la même reversibilité que l'on rencontre dans les électromoteurs, tels que la machine de Gramme, qui peuvent

se mouvoir sous l'influence de courants électriques, ou servir inversement à la transformation du travail mécanique en énergie électrique.

VISCOSITÉ. — DIFFUSION. — OSMOSE DES FLUIDES.

XVIII. — *Phénomènes de diffusion dans les gaz.* — En dehors des phénomènes capillaires dus aux propriétés dont jouissent les molécules formant la surface des liquides, de la constitution de ces derniers dépendent d'autres propriétés dont on rattache généralement l'étude à celle de la capillarité : telles sont la viscosité et la diffusion des liquides, propriétés que possèdent également les gaz et dont l'explication est plus simple et plus nette dans ces derniers que dans les liquides.

Dans les gaz, d'après les idées admises aujourd'hui, les molécules n'ont aucune action les unes sur les autres ; elles se meuvent d'un mouvement uniforme dans toutes les directions, sauf pendant des instants très courts, pendant lesquels elles entrent en collision, viennent se choquer entre elles ou frapper les parois des vases qui les renferment, comme le feraient des balles élastiques. L'indépendance des molécules, l'absence presque totale d'attraction moléculaire, du moins dans les gaz parfaits, donnent à certaines de leurs propriétés physiques une uniformité qui n'existe pas dans les autres états de la matière, et permettent d'établir des relations simples entre ces diverses propriétés.

De la théorie dynamique des gaz, appliquée à la démonstration des lois de Mariotte et Gay-Lussac,

$$\frac{pv}{T} = \text{constante}$$

(p pression, v volume, T température absolue), on a déduit la vitesse rectiligne des molécules gazeuses donnée par la formule :

$$v = 48500 \sqrt{\frac{T}{\rho\,273}}. \qquad (1)$$

(ρ est la densité des gaz rapportée à l'air ; unités ; ctm, sec.)

Malgré la valeur considérable de cette vitesse, ainsi que l'a montré M. Clausius, chaque molécule ne se meut d'un mouvement uniforme que pendant un temps très court, et ne peut ainsi parcourir qu'un espace très restreint, à cause des chocs très nombreux qui se produisent de tous côtés et arrêtent les molécules au passage ; de telle sorte, que ce que l'on nomme le chemin moyen l d'une molécule entre deux chocs, serait une quantité très petite, environ pour l'air, le 1/6 de la longueur d'onde du jaune sous la pression normale et à 0°.

Ce mouvement moléculaire est l'origine de trois espèces de diffusions existant dans les gaz.

1° *Diffusion de la matière.* — On sait, depuis Priestley, que deux gaz placés dans une même enceinte, et superposés même suivant la valeur décroissante de leurs densités, au bout d'un certain temps, forment un mélange complètement homogène.

2° *Diffusion de la vitesse.* — Si une couche gazeuse se déplace d'un mouvement rectiligne et uniforme (indépendamment du mouvement d'agitation moléculaire), semblable à un essaim d'abeilles volant dans une direction déterminée, suivant la comparaison pittoresque de Maxwell, elle communique aux couches suivantes une partie de sa vitesse, qu'elle perd elle-même, d'où résulte le *frottement intérieur des gaz.*

3° *Diffusion de la chaleur ou conductibilité calorifique.* — Cette conductibilité calorifique des gaz, très faible il est vrai, a été démontrée par l'expérience, et peut recevoir la même définition que dans les solides et les liquides, quoique due probablement à une autre cause.

La plus grande analogie existe entre le principe fondamental qui régit ces divers phénomènes et celui de la conductibilité calorifique dans les corps solides, tel qu'il a été énoncé par Fourier. Dans toute espèce de diffusion ou d'écoulement, même d'électricité, il y a, en effet, d'abord un état variable, puis un état stationnaire, dans lequel chaque unité de volume reçoit d'un côté autant de la substance qui s'écoule qu'elle en perd d'un autre côté. En outre, l'écoulement ayant lieu, en vertu d'une différence de la valeur de la cause qui détermine cet écoulement (chaleur et température par exemple), la quantité qui s'écoule par l'unité de surface et pendant l'unité de temps est donnée par la formule:

$$Q = K\frac{dt}{dx}, \tag{2}$$

c'est-à-dire que, pour une différence infiniment petite dt entre les états de deux couches séparées par un intervalle dx, la quantité qui passe à travers l'unité de surface est proportionnelle à la dérivée $\frac{dt}{dx}$ et par suite finie. Ceci peut s'expliquer par suite du grand nombre de molécules qui agissent les unes sur les autres et parce que le coefficient K renferme en général implicitement une fonction de la distance des molécules agissantes, qui a une valeur très considérable, quand la distance de ces dernières est infiniment petite. Le coefficient K est donc défini par la valenr de la quantité Q qui, à l'état stationnaire, passe par l'unité de surface, pendant l'unité de temps, quand dans deux couches situées à l'unité de distance, la différence de la quantité qui détermine l'écoulement est égale à l'unité. J'indiquerai sommairement comment on a pu déterminer les coefficients K pour les trois espèces de diffusions des gaz, et quelles relations la théorie dynamique, grâce à certaines hypothèses plus ou moins admissibles, a permis d'établir entre ces coefficients.

1° *Frottement intérieur.* — Concevons une masse gazeuse renfermée entre

deux parois parallèles, dont l'une est fixe et l'autre se déplace d'un mouvement uniforme, suivant une direction rectiligne contenue dans ce plan. Au bout d'un certain temps toutes les couches gazeuses renfermées entre ces deux plans auront acquis une certaine vitesse de déplacement dans le même sens, mais qui variera, suivant la position de chaque couche, d'après les termes d'une progression arithmétique, comme cela a lieu pour la distribution de la température dans un mur indéfini. Tout se passe donc comme si chaque couche recevait une accélération tangentielle du côté de la plus grande vitesse, et un retard du côté opposé; de là l'idée d'une *force de frottement intérieur*. La force tangentielle qui existe entre deux couches successives sera représentée par la formule :

$$f = \eta s \frac{dv}{dx}. \qquad (3)$$

s étant la surface de contact, dv la différence des vitesses, dx l'épaisseur de chacune de ces deux couches, η le coefficient de frottement intérieur, c'est-à-dire la valeur du frottement qui existe entre deux couches successives, quand deux couches situées à l'unité de distance l'une de l'autre ont une différence de vitesse égale à l'unité. La valeur de η a été déterminée par divers observateurs; M. Meyer l'a déduite d'abord des expériences de Graham sur l'écoulement des gaz par des tubes capillaires. Si le gaz s'écoule sous une pression p dans le vide, on a pour le volume écoulé pendant l'unité de temps, dans ces conditions :

$$V = \pi \frac{pR^4}{16\eta L}, \qquad (4)$$

R et L sont le rayon et la longueur du tube; l'expérience a montré qu'on peut admettre que la couche de gaz qui touche la paroi est sensiblement en repos. M. Meyer a déterminé ensuite ce même coefficient, ainsi que d'autres observateurs, par le décroissement d'amplitude des oscillations d'un disque soutenu par un fil élastique déformé par torsion. (Méthode de Coulomb.) La valeur de η est indépendante de la pression du gaz, mais augmente avec la température, d'après une loi qui n'est pas encore bien déterminée.

On peut, par la théorie dynamique des gaz, expliquer l'origine de cette force, en admettant que, si l'on prend un plan parallèle aux limites de la couche gazeuse, les molécules qui le traversent dans un certain sens, en vertu de leur mouvement moléculaire, reçoivent pendant la durée du choc une augmentation de vitesse et celles qui le traversent en sens contraire subissent une même diminution de vitesse. La théorie a donné ainsi pour η la valeur:

$$\eta = \frac{gmnlu}{3}. \qquad (5)$$

g est l'intensité de la pesanteur, m la masse d'une molécule, n le nombre des molécules renfermées dans l'unité de volume, l le chemin moyen décrit entre deux chocs, et u la vitesse moléculaire; le produit gmn est le poids de l'unité

de volume du gaz. Connaissant η par l'expérience, cette formule (5) permet de déterminer la valeur de l.

2° *Conductibilité calorifique.* — Si, dans l'expérience précédente, on suppose les deux parois limitant la masse gazeuse en repos toutes les deux, mais à des températures différentes, il s'établira un état stationnaire dans lequel la température variera en progression arithmétique d'un plan à l'autre. La transmission de la chaleur sera donnée par la même équation que dans le cas précédent, et le coefficient de conductibilité recevra la même définition, c'est-à-dire : la quantité de chaleur passant par l'unité de surface, pendant l'unité de temps, quand en deux plans situés à l'unité de distance, la différence de température est égale à l'unité. Ce coefficient a été déterminé en observant le refroidissement d'un thermomètre dans des enceintes contenant divers gaz, et en valeur absolue par M. Stéfan, en mesurant la quantité de chaleur qui traverse un vase annulaire, vide ou rempli de divers gaz.

Cette conductibilité calorifique est due également à la variation des forces vives calorifiques dont sont douées les molécules, et au transport de cette force vive par suite des chocs qui se produisent entre les molécules. La théorie conduit ainsi à la formule :

$$\pi = \frac{3}{2} c\eta, \qquad (6)$$

π est la conductibilité calorique, c la chaleur spécifique à volume constant, et η le coefficient de frottement intérieur.

3° *Diffusion moléculaire.* — Soient deux gaz placés dans un même vase cylindrique, le plus léger au-dessus de l'autre; ces deux gaz se diffusant l'un dans l'autre, il en résulte une constitution variable avec le temps, qui amène finalement l'homogénéité du mélange. M. Loschmidt (de Vienne) a étudié expérimentalement la diffusion des gaz dans ces conditions, et M. Stéfan a déterminé la formule qui donne cette vitesse. Supposons qu'à un moment donné, en une section quelconque du vase, la constitution du gaz soit donnée par l'égalité :

$$a_1 + a_2 = 1,$$

a_1 et a_2 étant les quantités de gaz contenues dans l'unité de volume; pendant l'unité de temps, et par l'unité de surface, la quantité de gaz qui s'écoule de part et d'autre, serait donnée par la formule :

$$v = \frac{u_1 + u_2}{\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2} \frac{da_1}{dx}. \qquad (7)$$

Le coefficient de diffusion est égal au facteur qui multiplie $\frac{da}{dx}$; u_1 et u_2 sont

les vitesse moléculaires, l_1 et l_2 les chemins moyens décrits par les molécules de chaque gaz.

Si les deux gaz sont superposés directement, pendant toute la durée de la diffusion, la pression reste la même dans toute la masse, et par suite, constamment des volumes égaux des deux gaz se déplacent dans les deux sens; s'ils sont séparés par une cloison poreuse, il y a encore diffusion, mais avec des vitesses différentes qui déterminent des différences de pression souvent assez considérables.

1° Si le corps poreux a une très faible épaisseur, comme l'étaient les lames minces de plombagine artificielle employées par Graham, avec le même gaz des deux côtés, l'écoulement de ce gaz dû à une différence de pression, se fait sensiblement comme par une ouverture en mince paroi, c'est-à-dire en raison inverse de la racine carrée de la densité.

2° Si le corps poreux a une plus grande épaisseur, l'écoulement d'un seul gaz par suite d'une différence de pression, se fait avec des vitesses variables, dépendant des dimensions des espaces libres du corps et du coefficient de frottement de ce gaz. Le rapport des vitesses d'écoulement, pour divers gaz, s'éloigne plus ou moins du rapport inverse des racines carrées des densités.

3° Si, dans ces mêmes conditions, on fait écouler un mélange de deux gaz, il y a changement dans la composition du gaz écoulé, ce qui n'a pas lieu quand le gaz s'écoule par une simple ouverture en mince paroi. Evidemment ici le corps poreux condense une couche gazeuse d'une composition différente de celle du mélange primitif, couche qui joue un rôle important dans les frottements des gaz pendant l'écoulement, et contribue, en se diffusant elle-même, à modifier la composition du gaz qui a traversé le corps poreux.

4° Si enfin le corps poreux sépare deux gaz de natures différentes, il se produit des courants inégaux en intensité, dus aux différences des coefficients de frottement des deux gaz et surtout à la diffusion sur les deux faces du corps poreux des couches gazeuses condensées. Avec de grandes surfaces, telles que celles de vases de pile, l'échange des gaz s'opère avec une grande rapidité, et amène de notables différences de pression. Avec des corps très minces, le rapport des vitesses de diffusion réciproque s'écarterait peu du rapport inverse des racines carrées des vitesses, d'après Graham. Avec des corps plus épais, comme le plâtre, il n'en est plus de même.

5° Les gaz se dissolvent non seulement dans les liquides, mais encore dans les corps solides, en apparence les plus compacts, tels que les métaux ; ils se diffusent dans toute leur masse et peuvent même les traverser et se dégager par la surface opposée, en produisant des différences de pression d'autant plus grandes, que le métal est complètement imperméable à un gaz qui ne se combinerait pas avec lui, molécule à molécule, et tendrait à le traverser uniquement par suite d'une différence de pression. C'est ainsi que Graham a fait voir la perméabilité du caoutchouc par divers gaz, principalement l'acide carbonique, l'hydrogène et l'oxygène ; MM. Deville et Troost, ayant fait chauffer au rouge un tube d'acier rempli d'hydrogène, tandis qu'extérieurement ce tube était plongé dans une atmosphère d'azote, ont vu l'hydrogène se dégager à travers les parois du tube et le vide s'y faire presque complètement ; en renversant l'expérience,

l'hydrogène pénètre dans le tube jusqu'à y produire une augmentation de pression de deux atmosphères. M. Cailletet, en chauffant au feu de forge un récipient en fer forgé, a recueilli l'hydrogène qui en traversait les parois ; il a même constaté qu'à froid un vase de fer complètement fermé, placé dans de l'acide sulfurique étendu, se remplit d'hydrogène qui passe à travers les parois. Graham, par de nombreuses expériences, a montré que la plupart des métaux, se combinent ainsi avec l'hydrogène, en particulier le platine et le palladium. Tout récemment, M. Dumas est parvenu à retirer de notables quantités d'hydrogène de l'aluminium et du magnésium chauffés fortement dans le vide barométrique, et enfin on connaît depuis longtemps le fait de la dissolution de l'oxygène dans l'argent chauffé à une haute température.

Voici les résultats de quelques déterminations relatives aux coefficients des diverses diffusions des gaz :

	VITESSE MOLÉCULAIRE.	COEFFICIENT DE FROTTEMENT.	CHEMIN MOYEN.	CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE.
Hydrogène	184400	0,000093	0,0000169	0,0003363
Oxygène	46100	0,000183	0,000096	0,0000491
Air	48500	0,000188	0,000090	0,0000475
Azote	49200	0,000183	0,000089	0,0000474
Acide carbonique	39300	0,000159	0,000062	0,0000400
Protoxyde d'azote	39300	0,000159	0,000062	(1)

(1) La conductibilité de l'air est environ 20000 fois plus faible que celle du cuivre et 3360 que celle du fer.

Unités (gram. ctm. sec.). — Température 0°. — Pression 76 ctm.

COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION DES GAZ,

d'après M. Loschmid.

CO^2 et Air	0,1423
Id. et H	0,5614
Id. et O	0,1409
Id. et C^2H^4	0,1586
Id. et CO	0,1406
Id. et AzO	0,0982
O et H	0,7214
Id. et CO	0,1802
CO et H	0,6422
SO^2 et H	0,4800

XIX. — *Frottement intérieur des liquides.* — Dans les liquides existent les mêmes espèces de diffusions que dans les gaz ; seulement les lois en sont plus complexes, et les relations entre ces divers coefficients sont inconnues, parce que, dans les liquides, les molécules étant beaucoup plus rapprochées que dans les gaz, sont continuellement dans la même position relative que dans ces derniers pendant l'instant du choc, ce qui est démontré par la faible compressi-

bilité des liquides. En outre, les phénomènes de diffusion dus aux mouvements des molécules sont troublés plus ou moins par les attractions moléculaires ; ces mêmes phénomènes se produisent, du reste, plus faiblement encore dans les corps solides.

J'examinerai d'abord ce qui est relatif au frottement intérieur des liquides, improprement appelé viscosité, et qui n'a pas un rapport immédiat avec la fluidité ; en effet, l'alcool, évidemment plus fluide que l'eau, a un coefficient de frottement intérieur plus considérable, ce qui tient évidemment aux causes multiples dont dépend ce frottement. Ce coefficient a, du reste, la même définition que dans les gaz ; supposons une masse liquide enfermée entre deux plans dont l'un se déplace d'un mouvement uniforme suivant une direction passant dans ce plan ; la vitesse se propageant dans le liquide, chaque couche est entraînée par la couche précédente qui a une plus grande vitesse et se trouve retardée par la suivante qui a une vitesse moindre ; telle est l'origine du frottement intérieur, exprimé comme pour les gaz, par l'équation :

$$f = \eta s \frac{dv}{dx}. \qquad (8)$$

Cette force f est due ici : 1° à la communication de vitesse qui se fait en vertu du mouvement des molécules, comme dans les gaz ; 2° à la cohésion moléculaire, produisant des effets analogues au frottement des solides, surtout à ce frottement intérieur qui dans les corps élastiques déformés en éteint rapidement les oscillations.

Le coefficient de frottement η peut être déterminé, comme pour les gaz, par diverses méthodes :

1° Par l'écoulement d'un liquide par un tube capillaire ;

2° Par l'extinction des oscillations d'un disque ou d'une tige soutenue par un fil élastique tordu, et plongeant dans un liquide.

Le premier procédé a été employé, il y a déjà longtemps, par le Dr. Poiseuille, et depuis par divers expérimentateurs. On démontre qu'en partant de la formule (8) le volume de liquide qui s'écoule pendant l'unité de temps est donné par la formule :

$$V = \frac{\pi}{8\eta}\,\frac{pR^4}{L} = K\,\frac{pR^4}{L} = mp, \qquad (9)$$

p est la pression qui produit l'écoulement mesuré en colonne d'eau, R le rayon du tube, L sa longueur, η le coefficient de frottement ; on admet que la couche qui touche les parois est complètement immobile, ou que le coefficient de frottement extérieur du liquide contre les parois du tube est infini par rapport au frottement intérieur; ceci paraît être vrai, même quand le liquide ne mouille pas les parois, comme pour le mercure.

Poiseuille a vérifié cette loi, et déterminé le coefficient K, en mesurant les temps nécessaires à l'écoulement d'un volume constant de divers liquides dans les mêmes conditions. On peut encore laisser la pression variable pendant l'é-

coulement, si elle est due au liquide même qui s'écoule. Supposons un tube vertical de section S, terminé par un tube capillaire horizontal ; soit H la hauteur verticale du liquide dans le tube au-dessus de l'axe du tube capillaire ; on démontre facilement que la quantité h dont descend le liquide pendant le temps t, est donnée par la formule :

$$\mathrm{Ho} - \mathrm{H} = h = \mathrm{H}_0\left(1 - e^{-\frac{m\mathrm{D}t}{s}}\right), \qquad (10)$$

(H_0 hauteur au temps 0, D densité du liquide, t désigne le temps ; $e = 2{,}718\,28$)

De l'observation de h, H_0 et t, on peut déduire la valeur de m, et par suite de η, quoique cette méthode se prête plutôt à des déterminations relatives qu'absolues.

M. Duclaux a reconnu que l'on peut donner au tube capillaire une très faible longueur, à la condition de rendre R très petit. Il s'est servi, dans ce but, pour comparer le frottement intérieur de divers liquides d'une pipette Salleron, dont on soulève très légèrement le piston ; l'espace capillaire, par lequel s'écoule le liquide, quoique très court, est suffisant pour que l'écoulement ait lieu d'après la loi de Poiseuille.

M. Duclaux a fait également écouler divers liquides, sous l'action de leur propre pression à travers des corps poreux et des membranes. La formule (10) cesse d'être applicable quand les espaces capillaires deviennent trop faibles ; en outre, la nature du corps influe sur la vitesse d'écoulement, ce qui ne se produit pas dans les expériences de Poiseuille. Si l'on prend un mélange de deux liquides, ou une dissolution saline, le liquide qui s'écoule change de composition. Cela tient à ce que l'épaisseur de la couche immobile adhérente aux parois, négligeable, quand l'espace capillaire est assez grand, devient relativement plus considérable, quand cet espace diminue ; si même cette couche remplit totalement les espaces capillaires, l'écoulement ne pourra avoir lieu que si la pression initiale dépasse un certain minimum ; c'est ce qui se produit avec les membranes. Cette couche adhérente peut, du reste, avoir des épaisseurs différentes suivant la nature du corps poreux et du liquide, et en outre avoir une composition différente de celle du liquide employé. C'est ainsi que, d'après M. Duclaux, on peut expliquer la fixation de certains sels dans les corps poreux, qu'on ne peut leur enlever ensuite que par un lavage à l'aide d'une grande quantité d'eau. Une dissolution saline peut être assimilée, en effet, à un mélange de deux ou plusieurs liquides, un ou plusieurs hydrates en proportion définie et de l'eau. Il semble, dans la filtration à travers un corps poreux, que celui-ci d'un côté, l'eau d'un autre côté se partagent la substance dissoute, et suivant la concentration de la liqueur, le corps solide en enlève à la dissolution ou réciproquement.

Le deuxième procédé, indiqué par Coulomb, employé par M. Meyer, et consistant dans l'observation de la diminution d'amplitude des oscillations d'un corps plongé dans le liquide, est beaucoup plus délicat et nécessite l'emploi de formules plus compliquées ; il a été surtout appliqué à la détermination du frottement intérieur des gaz ; pour les liquides, il peut être utilement employé

pour déterminer la variation du frottement intérieur à diverses profondeurs au-dessous de la surface libre; et au contact de deux liquides. Les résultats obtenus par M. Meyer par cette méthode ne concordent pas, du reste, d'une manière absolue avec ceux de Poiseuille.

M. Oberbeck (Ann. de Wediemann t. XI, 1880) a cherché à constater, par cette méthode, les variations du frottement intérieur dans le voisinage de la surface libre. M. Plateau, en observant les oscillations d'une aiguille aimantée placée à la surface d'un liquide et dans l'intérieur, avait constaté que certains liquides, en particulier ceux qui ont la propriété de s'étendre facilement en lames minces durables, possèdent, avec une faible tension superficielle, une grande viscosité superficielle, plus forte que la viscosité intérieure ; dans d'autres liquides, comme l'alcool et l'essence de térébenthine, qui ne donnent pas de lames minces durables, c'est l'inverse qui a lieu. M. Marangoni a combattu l'opinion émise par M. Plateau, en attribuant cette différence de viscosité à l'intérieur et à la surface, à la présence d'une sorte de membrane solide élastique qui recouvrirait le liquide, formée par des matières étrangères, comme le serait la couche d'oxyde qui recouvre la surface des métaux fondus à l'air. Pour résoudre cette question, M. Oberbeck a fait osciller dans un liquide à diverses profondeurs au-dessous de la surface, une lame rectangulaire de laiton soutenue à l'aide d'une suspension bifilaire, le liquide étant renfermé dans un vase assez étroit, et a déterminé le décroissement d'amplitude des oscillations; de là il a déduit les valeurs relatives des coefficients de frottement.

Il a constaté que :

1° Dans tous les liquides le frottement augmente vers la surface;

2° Avec l'eau, les dissolutions salines, cette résistance augmente même quand la lame dépasse légèrement la surface, et pour des surfaces fraîches aussi bien qu'anciennes ;

3° Pour l'alcool, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, après avoir atteint un certain maximum, ce coefficient décroît quand la lame se rapproche de la surface.

Ces recherches confirmeraient donc l'opinion émise par M. Plateau.

Poiseuille, Graham et d'autres expérimentateurs ont déterminé, surtout par la méthode de l'écoulement par les tubes capillaires, les coefficients de frottement intérieur de divers liquides, et de leurs mélanges, sans être arrivés à des lois très simples. Toutefois on a constaté que ce coefficient décroît souvent rapidement avec la température.

Graham a ainsi étudié un grand nombre de liquides et leurs mélanges avec l'eau. Pour certains mélanges le coefficient varie d'une manière continue; pour d'autres, il atteint une valeur maxima pour une certaine quantité d'eau, et décroît ensuite. Voici quelques-uns des résultats obtenus par Graham ; je n'indiquerai la valeur du mélange d'un liquide et d'eau que pour la composition qui donne le maximum de frottement; pour les autres, il y a décroissement continu avec la quantité d'eau ajoutée.

TEMPÉRATURE 20°.

Eau	1
$AzO^6.H$	0,9899
$AzO^6.H + 3HO$	2,1034
SO^4H	21,6514
$SO^4H + HO$	23,7706
Acide acétique	1,2801
$C^4H^4O^4 + 2HO$	2,7040
Acide butyrique	1,565
Acide butyrique + 3HO	3,341
Acide valérianique	2,155
Acide valérianique + 2HO	3,839
Acide formique	1,718
HCl + 69 % d'eau	1,7356
Alcool	1,1957
Alcool + 6HO	2,7872
Glycérine + 18HO	3,333
Alcool méthylique	0,630
Alcool amylique	3,649
Formiate d'éthyle	0,511
Acétate d'éthyle	0,553
Butyrate d'éthyle	0,750
Valérianate d'éthyle	0,827

M. Wijkander (Beiblätter, t. III, 1878.) a constaté le maximum pour l'hydrate d'acide acétique contenant 23,3 0/0 d'eau à 13°; mais ce maximum change avec la température; à 50°, il se rapproche de l'acide contenant 19,6 0/0 d'eau, ce qui démontre qu'il n'y a pas une relation absolue entre la constitution chimique et le coefficient de frottement, comme le pensait Graham. Pour divers liquides n'ayant aucune action chimique les uns sur les autres, tels que l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool... on n'obtient pas de lois simples; les courbes tracées présentent même des points d'inflexion. Il n'y aurait donc pas de loi simple pour le coefficient de frottement des mélanges de substances n'ayant pas d'actions réciproques les unes sur les autres.

Voici quelques coefficients de frottement en valeur absolue (Gr. Ctm. Sec.).

Eau.

$$\eta = \frac{0,018168}{1 + 0,0337t + 0,000221t^2} \quad \text{(Poiseuille).}$$

$$= \frac{0,01775}{1 + 0,03315t + 0,0002437t^2} \quad \text{(Meyer)}$$

$$= \frac{0,1854}{1 + 0,04635t} \quad \text{(Rosencranz).}$$

Alcool méthylique	0,007075	(Rellstab).
— éthylique	0,01556	
— propylique	0,02032	
— butylique	0,03871	
Alcool éthylique	0,01741	(Poiseuille).
Mercure	0,016329	(Warburg).

Glycérine.

Concentration.	η	
—	—	
94,46	7,679	(Schöttner, 1878)
80,31	1,046	température = 8°.
74,97	0,598	
64	0,2265	
50	0,0940	

Glycérine, densité à 0° = 1,2651.

Température.	η
—	—
Degrés.	
2,8	42,20
14,3	13,87
20	8,304
25,6	5,413

M. Sprung a obtenu les résultats suivants pour les dissolutions salines (*Ann. Pogg.*, t. CLIX, 1876).

Les sels se divisent en deux groupes :

1er groupe : KCl, KBr, KI, $KAzO^3$, $KClO^3$, AzH^4Cl, AzH^4Br, AzH^4AzO^3.

2e groupe : K^2SO^4, NaCl, NaBr, NaI,
$NaAzO^3$, $NaClO^3$, Na^2SO^4;
$2\,AzH^4SO^4$,
BaCl, $SrCl^2$, CaCl,
LiCl,
$MgSO^4$.

Premier groupe. — 1. Les solutions à de basses températures ont une viscosité inférieure à celle de l'eau, et supérieure à de hautes températures.

2. A de basses températures le chlorure d'ammonium diminue la viscosité de l'eau ; il l'augmente à de hautes températures et cela d'autant plus que la dissolution est plus concentrée.

3. La température à laquelle l'eau et une dissolution saline ont la même viscosité, est d'autant plus élevée que la concentration de la dissolution est moindre.

4. Le minimum de viscosité a lieu pour une concentration d'autant plus faible que la température est plus élevée.

Deuxième groupe. — 5. Les courbes de variation avec la température ne coupent pas celles de l'eau, et lui sont toujours supérieures, c'est-à-dire que la viscosité est moins influencée par la température que celle de l'eau.

6. Les dissolutions également concentrées des sels dont les bases sont la potasse, la soude, l'ammoniaque avec les acides :

H^2SO^4, HCl, $HAzO^3$, $HClO^3$, HBr, HI,

forment une série décroissante, les sulfates ayant la plus grande viscosité, les iodures la moindre.

7. Les acides :

$$HCl,\ HAzO^3,\ HClO^3,\ HBr,\ HI;$$

Avec les bases :

$$NaOH,\ KOH,\ AzH^4OH,$$

forment des sels à viscosité décroissante de la soude à l'ammoniaque.

8. En comparant les viscosités de dissolutions également concentrées et des sels de même constitution, à toutes les températures, la viscosité d'une dissolution saline est d'autant plus grande qu'est moindre le poids atomique de l'acide, et qu'est moindre aussi pour le même acide le poids atomique de la base.

MM. Pribram et Handl (Beiblätter, 1879) ont comparé les viscosités de viverses substances organiques à celle de l'eau à diverses températures. Ils ont reconnu que :

L'entrée de Cl, Br, I et AzO^2 en remplacement de H dans un molécule augmente en général la vitesse d'écoulement et en croissant du chlore à AzO^2.

XX. — *Diffusion des liquides.* — Quand on met en présence deux liquides n'agissant pas chimiquement l'un sur l'autre, comme le feraient un acide et une base, les phénomènes qui se produisent sont beaucoup plus variés que ceux que l'on observe avec les gaz. En effet, ou bien :

a. Les deux liquides ne se mélangent en aucune façon ;

b. Dans ce cas, ils peuvent encore se diviser en parties très tenues, qui persistent en cet état et forment ce qu'on appelle une émulsion. Ainsi que l'a fait voir M. Duclaux, deux liquides formeront des émulsions d'autant plus persistantes que : 1° les tensions superficielles seront plus près de l'égalité ; 2° de même pour les densités ; 3° que l'un des deux liquides au moins (le plus abondant) sera plus visqueux ; 4° que les lames minces que ce liquide peut former dureront plus lontemps, ce que l'on peut mesurer par la durée de la mousse qui recouvre le liquide après qu'il a été agité.

c. Les deux liquides se dissolvent mutuellement jusqu'à un certain degré de saturation, différent du reste pour chacun des liquides et variable avec la température. Soient α et α' les volumes de chaque liquide dissous à t^o par l'unité de volume de l'autre liquide ; si l'on mélange des volumes V et V', le liquide se séparera en deux couches X et Y, qui seront données par les deux égalités :

$$X + Y\alpha = V$$
$$Y + X\alpha' = V',$$

(en admettant qu'il n'y a pas de contraction dans le mélange) ; d'où :

$$X = \frac{V - V'\alpha}{1 - \alpha\alpha'}, \qquad Y = \frac{V' - V\alpha}{1 - \alpha\alpha'}.$$

Ceci suppose toutefois que l'on aura $V >$ ou $= V'\alpha$ et $V' >$ ou $= V\alpha$; sans cela on n'aurait qu'un seul liquide. Comme α et α' varient avec la température,

il peut arriver qu'un mélange homogène au-dessus d'une certaine température, se trouble en se refroidissant et se sépare en deux couches distinctes ; c'est ce qui arrive par exemple pour les mélanges d'acide acétique et de benzine. En prenant des mélanges triples d'eau, d'alcool éthylique et d'alcool amylique par exemple, le problème devient plus complexe, mais le même effet se produit plus facilement ; à une température déterminée, suivant les proportions du mélange, l'eau et l'alcool amylique se séparent en se partageant l'alcool éthylique. M. Duclaux, en se fondant sur ce fait, a construit un thermomètre à minima d'une grande simplicité (*Journal de physique*, t. V).

d. Les liquides se mêlent en toutes proportions, dans certaines limites de température toutefois, avec l'eau et l'alcool par exemple, pour toute température supérieure à 0° ; car au-dessus de 0°, le mélange laisse déposer de la glace, l'alcool restant saturé d'eau en proportions variables suivant la température.

On peut rapprocher de ce dernier cas la dissolution d'un corps solide par un liquide, comme celui d'un sel par l'eau ; car il se forme d'abord au contact du corps soluble une dissolution saturée qui se mêle ensuite en toutes proportions au reste du liquide. Le sel dissous doit probablement se trouver à l'état de combinaison avec l'eau, formant ainsi un hydrate défini, liquide à la température ordinaire, miscible à l'eau excédante à toute proportion, du moins tant que les dissolutions restent étendues. Quand elles sont concentrées, il doit se former des combinaisons multiples entre l'eau et le sel, d'où les variations irrégulières constatées dans les propriétés physiques des dissolutions salines dans ces circonstances.

Supposons que dans un vase on superpose par ordre de densité deux liquides miscibles l'un à l'autre partiellement ou en totalité, ou ce qui revient au même, deux dissolutions du même corps inégalement concentrées. Par suite des actions moléculaires qui déterminent les liquides à se mélanger, par suite du défaut d'équilibre de ces actions autour de chaque molécule à la surface de séparation, par suite aussi des mouvements des molécules, moins considérables, il est vrai, que dans les gaz, les deux liquides se diffuseront peu à peu l'un dans l'autre, malgré l'action de la pesanteur ou plutôt quelle que soit cette action, car elle est négligeable par rapport aux forces moléculaires qui produisent la diffusion. Fick a le premier fait voir, il y a près de trente ans, (*Ann. Pogg.*, t. LXIV, 1855.) ce qu'on a généralisé depuis, que la diffusion des liquides est soumise à la même loi que la conductibilité de la chaleur dans les solides. Supposons deux liquides (de l'alcool et de l'éther par exemple) superposés dans un vase cylindrique, et soit à une distance x à partir de la base, la composition du liquide, après un certain temps, représentée par l'égalité :

$$u_1 + u_2 = 1,$$

Le volume de chaque liquide, qui, pendant l'unité de temps passera par l'unité de surface de la section du vase sera donné par l'équation :

$$v = \mathrm{K}\frac{du_1}{dx} = -\mathrm{K}\frac{du_2}{dx}.$$

K est le coefficient d'interdiffusion des deux liquides. (On admet qu'il n'y a pas de contraction). Il existe donc deux états différents dans la diffusion des liquides, comme dans toute autre espèce de diffusion, un état variable et un état stationnaire. Supposons un tube vertical fixé dans le col d'un flacon de très grandes dimensions, contenant par exemple de l'alcool, et pénétrant par son extrémité supérieure dans le fond d'un vase rempli d'éther sans cesse renouvelée. Le liquide qui remplit le tube finira par prendre un état stationnaire, et on aura pour une couche située à une distance x au-dessous du bord supérieur :

$$u_1 = \frac{l - x}{l} \text{ (éther)}, \qquad u_2 = \frac{x}{l} \text{ (alcool)}.$$

Pour le volume V du liquide passant à travers l'unité de surface, pendant l'unité de temps, on aura :

$$v = \mathrm{K}\frac{du_1}{dx} = \pm \frac{\mathrm{K}}{l}.$$

Donc le coefficient de diffusion représente le volume de liquide qui passerait par l'unité de la section d'un tube, pendant l'unité de temps, en admettant que ce tube ait l'unité de longueur, la différence de composition des deux liquides aux deux extrémités étant égale à l'unité, c'est-à-dire chacun des deux liquides étant complètement pur et exempt de tout mélange. Pratiquement, il n'est pas nécessaire de se placer dans ce cas théorique. Si aux deux extrémites du tube, on plaçait deux liquides dont les compositions fussent :

$$u_1 + u_2 = 1, \qquad u'_1 + u'_2 = 1,$$

le volume v qui passerait serait donné par l'égalité

$$v = \pm \mathrm{K}\frac{u_1 - u'_1}{l},$$

d'où

$$\mathrm{K} = \frac{vl}{u_1 - u'_1}.$$

Pour les dissolutions salines, et en général pour celles des corps solides, on pourrait admettre la même définition que pour le coefficient de diffusion des liquides, en représentant le degré de concentration de la dissolution par le volume du solide dissous dans l'unité de volume de la dissolution. Mais comme ce volume n'est généralement pas déterminable directement, on rapporte de préférence le coefficient de diffusion des corps dissous à l'unité de poids contenu dans l'unité de volume de la dissolution. Le coefficient de diffusion conserve la même valeur absolue. Si δ est en effet la densité du corps dissous,

tel qu'il existe dans la dissolution, densité généralement supérieure à celle du corps solide, et q le poids renfermé dans l'unité de volume, on aura :

$$u_1 + u_2 = 1, \qquad u_1 = \frac{q}{\delta},$$
$$v = K_v \frac{du_1}{dx} = K_v^{?} \frac{dq}{\delta dx};$$

d'où l'on déduit :

$$r\delta = p = K_p \frac{dq}{dx}; \qquad \text{donc} \qquad K_p = K_v.$$

Seulement ici Kp exprime le poids qui passe pendant l'unité de temps, par l'unité de section du tube, à l'état stationnaire, quand ce tube ayant l'unité de longueur, les deux dissolutions qui se trouvent aux extrémités, ont des degrés de concentration différant de 1 gramme.

Le volume d'eau qui circulera en sens contraire sera dans ce cas $\frac{K_p}{\delta}$, et sera par suite d'autant plus grand pour le même poids du corps dissous qui se sera diffusé, que celui-ci aura une plus faible densité dans la dissolution.

La détermination des coefficients de diffusion, quantitativement et en valeur absolue, présente quelques difficultés : 1° Fick songea à employer l'état stationnaire et à mesurer dans ces conditions les coefficients de diffusion du sel marin dans l'eau, en mettant un tube vertical en relation avec une dissolution concentrée de sel marin par le bas, et de l'eau pure par le haut, et déterminant la quantité de sel sortie du tube pendant un certain temps. En désignant par u_0 la concentration de la liqueur inférieure, s la section du tube, l sa longueur et p le poids de sel sorti en 24 heures, on aurait :

$$p = Ks \frac{u_0}{l};$$

d'où K pourrait être déterminé en valeur absolue (Gr-Ctm-Jour). Fick s'est contenté de démontrer, en employant des tubes de diverses longueurs que le produit pl est constant. Ce mode de détermination n'est pas du reste susceptible d'une grande précision ; car il faut attendre longtemps pour que l'état stationnaire soit atteint, et ensuite la détermination de p doit, par cette méthode, être assez difficile, à cause de la masse considérable dans laquelle ce poids s'est diffusé.

Généralement on n'attend pas que l'état stationnaire se soit établi, et de l'état initial des liquides, de la composition d'une seule couche à un moment donné on peut déduire également, soit les valeurs absolues des coefficients de diffusion, soit leurs valeurs relatives. Seulement les formules à employer sont beaucoup plus compliquées ; elles doivent être développées en séries et ne peuvent être résolues en général que par approximations successives. MM. Simmler et Wild (*Ann. de Pogg.*, 1857, t. 100) ont donné ces formules, identiques du reste à

celles qui s'appliquent à l'état variable de la température dans un mur indéfini. Plus récemment, M. Stéfan a repris la même question et en a donné la solution sous la forme d'une série plus convergente (Wien. Ber. t. 79, 1879); il a en outre construit des tables pouvant servir au calcul des coefficients de diffusion par l'observation de l'état variable, et a montré la concordance de ses formules avec les expériences si exactes faites précédemment par Graham (Phil. Trans. 1861). Quelles sont les méthodes expérimentales permettant de déterminer, par l'état variable, les coefficients de diffusion?

Simmler et Wild indiquent une méthode simple et rapide, à peu près semblable à celle qui a été mise en pratique par Beilstein (Liebigs. Annalen. t. 99, 1856), mais plus rigoureuse. Elle consiste à prendre un petit vase cylindrique à bords bien dressés, à le suspendre vers la partie supérieure d'un grand vase rempli d'eau pure. Le liquide se renouvelle sans cesse à la surface de ce vase. Au bout de quelques jours on l'enlève et on détermine la composition du liquide qu'il contient. On peut, dans ce cas, employer la formule approximative suivante :

$$K = \frac{4h^2}{\pi^2 t}\left\{\log\frac{8}{\pi^2} - \log\left(1 - \frac{p}{ush}\right)\right\},$$

h est la profondeur du petit vase, s sa section, t le temps, u la concentration primitive et p le poids du corps solide sorti du vase pendant la durée de l'expérience.

Beilstein, par une méthode analogue, quoique moins rigoureuse, avait obtenu les résultats suivants :

Chlorure de calcium	1
Salpêtre	0,912
Sel marin	0,839
Carbonate de potasse	0,741
Bichromate de potasse	0,733
Sulfate de potasse	0,703
Carbonate de potasse	0,537
Sulfate de soude	0,527
Sulfate de magnésie	0,377
Sulfate de cuivre	0,339

La deuxième méthode est la dernière employée par Graham ; elle est plus longue, mais plus précise. Il plaçait au fond d'un vase cylindrique la dissolution primitive dont la concentration (1/10) était connue, et achevait de remplir d'eau le vase. Il déterminait ensuite, au bout de quelques jours, la composition de diverses couches d'une épaisseur constante, prises à diverses hauteurs au-dessus du fond. Dans ce but, le liquide primitif occupant 1/8 de la hauteur totale, il divisait, à l'aide d'un siphon, la colonne cylindrique en 16 parties égales, dont il déterminait la composition. Cette méthode est indispensable pour la recherche de la loi fondamentale de la diffusion ; mais, pour calculer le coefficient, il suffirait, en employant les formules de Simmler et Wild ou les tables de Stéfan, de connaître la composition d'une seule couche de hauteur et de position déter-

minées. La méthode de Graham a, en outre, l'inconvénient d'interrompre l'opération. A défaut des formules mathématiques qui étaient inconnues de Graham, il a fait du moins des déterminations qualitatives, ayant encore une grande valeur. Pour cela, plaçant dans les mêmes conditions diverses dissolutions au même degré de concentration (1/10), il cherchait approximativement le nombre de jours nécessaires pour que la distribution des concentrations dans les diverses couches fût à peu près la même ; l'inverse de ces temps lui donnait l'ordre des coefficients de diffusion, mais non leurs valeurs absolues.

M. Stéfan, appliquant ses formules aux expériences de Graham, a déterminé ces coefficients en valeur absolue. Voici les résultats de ces déterminations

SUBSTANCES.	GRAHAM TEMPS (1).	STÉFAN K	STÉFAN RAPPORTS.
Acide chlorhydrique........	1	1,742	1
Chlorure de sodium........	2,33	0,765	2,28
Sulfate de magnésie........	7	0,354	4,92
Sucre......................	7	0,312	5,58
Albumine..................	40	0,063	27,2
Caramel....................	98	0,047	37
Acide tannique............	»	0,101	15,8
Gomme arabique............	»	0,130	13,4

(1) Ce sont approximativement les temps d'égale diffusion.

Les nombres déduits par Stéfan des expériences de Graham montrent que la méthode employée par ce dernier était loin d'être rigoureuse, au point de vue quantitatif.

Pour le sel marin à diverses températures, Stéfan donne la formule

$$K = K_0 (1 + 0,429t).$$

Graham avait en outre démontré : que la quantité diffusée augmente avec la concentration de la liqueur primitive, quoiqu'il n'y ait pas rigoureusement proportionnalité d'après la théorie; que deux substances différentes dissoutes ensemble se séparent plus ou moins par la diffusion. M. Stéfan a fait voir qu'un mélange de chlorure de potassium et de sodium se comporte pour l'ensemble des deux sels comme une substance unique, ce qui n'est pas vrai pour chacun des sels séparément, le chlorure de potassium dominant dans les couches supérieures, et le chlorure de sodium dans les couches inférieures; ceci s'applique également aux autres mélanges. Quoique la substance la plus diffusible s'avance plus rapidement que l'autre, la loi de la diffusion de chaque substance est ici plus compliquée que pour les substances séparées. Graham a même constaté que des combinaisons faibles, telles que celles qui existent dans les sels doubles, peuvent être détruites par la diffusion.

Par divers procédés on a essayé d'étudier la constitution de la colonne diffu-

sante sans être obligé de mettre fin à l'expérience. Simmler et Wild ont proposé de prendre un vase en forme de prisme triangulaire et de déterminer les indices de réfraction du liquide à diverses hauteurs, procédé délicat et critiqué par M. Stéfan, à cause du défaut d'homogénéité du liquide. M. Voite a déduit le pouvoir diffusif du sucre de canne et du sucre de raisin dans l'eau de la détermination du pouvoir rotatoire de la dissolution à diverses hauteurs; les résultats n'ont été concordants avec la loi de Fick, que quand la dissolution s'est trouvée être suffisamment étendue. Il trouva ainsi pour le coefficient de diffusion de ces substances à 14°,

Sucre de canne..............	0,3144
Sucre de raisin..............	0,3180

nombres qui concordent avec ceux qu'avait déterminés Stéfan.

M. William Thomson a indiqué une méthode très simple pour étudier la diffusion, dont le principe avait été donné par Faraday qui l'avait employée pour déterminer la densité des gaz liquéfiés; elle consiste à placer un certain nombre de petites boules de verre ou de perles de poids différents dans le flacon à diffusion. A l'origine, toutes les perles doivent flotter à la surface de séparation de l'eau et du liquide, mais elles se séparent peu à peu et indiquent, par leur position, le poids spécifique de chaque couche; il faut, pour que l'expérience réussisse bien, que les deux liquides soient et restent parfaitement exempts d'air; il suffit donc d'avoir déterminé la relation qui existe entre la densité du liquide et sa concentration pour connaître sa constitution à diverses hauteurs, et quelques perles de poids différents suffiraient pour permettre de déterminer rapidement la diffusion d'un corps quelconque. Par le procédé de Thomson on pourrait vérifier une loi approximative énoncée par Maxwell, que la distance de deux couches ayant la même différence de densité croît sensiblement en raison inverse de la racine carrée du temps, à partir du commencement de la diffusion.

Quoique Graham, faute d'une méthode de calcul appropriée, n'ait pu déduire de ses expériences la valeur exacte des coefficients de diffusion, il est arrivé cependant à quelques résultats importants relativement à la constitution moléculaire des corps. Il reconnut ainsi que les corps peuvent, au point de vue de leur diffusion, être divisés en deux classes :

1° *Les cristalloïdes*, ou corps cristallisés, tels que les sels, le sucre, les acides minéraux, ayant un coefficient de diffusion assez élevé;

2° *Les colloïdes*, ou corps composés n'ayant pas de forme déterminée tels que les composés albuminoïdes, la gomme et certains composés inorganiques habituellement gélatineux, tels que la silice, l'alumine,..... ayant un très faible coefficient de diffusion.

Les colloïdes sont, d'après cette définition, des corps solubles dans l'eau, mais ayant la propriété de fixer cette dernière en quantité variable dans leur substance, de manière à former des gelées, qui passent par tous les états intermédiaires, depuis l'eau pure, jusqu'à la gelée la plus résistante. Il n'existe pas pour ces corps, à proprement parler, de maximum de solubilité dans l'eau, comme pour les cristalloïdes. De plus, les colloïdes solubles subissent très facilement

des modifications isomériques qui les font passer à l'état de colloïdes insolubles, ou comme le dit Graham, à l'état pecteux, dans lequel le corps peut encore retenir fixé une grande quantité d'eau.

Le second point capital qu'a démontré Graham, c'est qu'à l'intérieur d'un colloïde soluble, la diffusion d'un cristalloïde se fait presque avec la même rapidité que dans l'eau pure. Ainsi ayant pris 10 grammes de chlorure de sodium et 2 grammes de gélose japonnaise, il en fit une gelée qui fut placée au fond d'une éprouvette; au-dessus il plaça une dissolution de gélose pure à 2 °/₀ également, et que l'on fit prendre également en gelée par le refroidissement. La diffusion dans toute la masse fut trouvée à peu près la même que dans l'eau pure. La séparation de diverses substances inégalement diffusibles s'accomplit dans un colloïde tout aussi facilement que dans l'eau surtout, si l'on prend un mélange de cristalloïde et de colloïde; car le septum colloïdal paraît arrêter presque complètement tout autre colloïde, tandis qu'il donne libre accès à un cristalloïde.

Voici mises en regard les propriétés des cristalloïdes et des colloïdes.

CRISTALLOÏDES.	COLLOÏDES SOLUBLES.
1. Solubilité limitée dans l'eau, dépendant de la température,	Solubles dans l'eau en toute proportion, forment avec l'eau des gelées plus ou moins solides suivant la température et la quantité d'eau employée.
2. Forme polyédrique à l'état solide.	Forme indéterminée, à l'état anhydre, dépendant de la forme du vase dans lequel le corps a été desséché.
3. État stable.	État instable, présentant des modifications isomériques.
4. Composition simple, comme composés organiques.	Composés organiques habituellement de constitution très complexe, exceptionnellement inorganiques.
5. Grand coefficient de diffusion dans l'eau pure, ou contenant déjà en dissolution un autre cristalloïde, ou un colloïde, avec quelques changements de ce coefficient, dans ces derniers cas.	Faible coefficient de diffusion dans l'eau et presque nul, quand elle renferme déjà en dissolution un autre colloïde.

A quel état l'eau est-elle renfermée dans l'intérieur d'un colloïde soluble et formant gelée avec l'eau? Est-ce à l'état de combinaison chimique? Y en a-t-il une partie combinée, l'autre simplement emprisonnée dans les espaces intermoléculaires, comme la couche de liquide adhérente dans un corps poreux? Toujours est-il que cette eau y est retenue très faiblement, puisque l'évaporation suffit à la faire disparaître, et que cette eau peut dissoudre facilement les cristalloïdes qui passent ainsi de couche en couche, sans qu'évidemment les molécules du corps solide lui-même y prennent part, et cela avec une grande rapidité. Maxwell compare cette diffusion moléculaire au transport d'une lettre qui circule plus vite, en passant de main en main, à travers une foule compacte, que si elle était portée par un courrier se déplaçant lui-même.

A côté des colloïdes solubles, il convient de placer les colloïdes insolubles, à l'état pecteux, pouvant aussi absorber une grande quantité d'eau, mais non illi-

mitée, comme dans les colloïdes solubles, tels que les précipités gélatineux insolubles, alumine, silice, les matières albuminoïdes, les tissus végétaux et animaux et enfin les corps poreux tels que le sable, la silice pulvérulente, l'argile, qui absorbent et fixent l'eau par simple capillarité, mais qui, une fois humectés, deviennent également plastiques. Dans ces derniers corps, l'eau n'entre nullement en combinaison avec le corps solide ; elle se trouve uniquement à l'état de couche plus ou moins condensée dans les espaces intermoléculaires. Il semble donc qu'il doive en être de même dans les corps colloïdaux solubles et insolubles, d'autant plus que les phénomènes de diffusion se produisent presqu'exactement de la même manière dans les corps poreux, où l'eau est uniquement interposée dans des espaces capillaires et dans les corps colloïdaux solubles et insolubles.

XXI. — *Osmose et Dialyse.* — En 1826 déjà, Dutrochet avait reconnu que deux liquides différents, ou deux dissolutions inégalement concentrées, séparées par un corps poreux ou une membrane, se diffusent l'un dans l'autre ; seulement en général, il se produit des courants inégaux, qui ont pour effet d'augmenter sensiblement le volume d'un des liquides, ce qui ne peut avoir lieu dans la diffusion simple sans interposition de membrane ; Dutrochet donna le nom d'*endosmose* à ce phénomène.

On se sert en général, pour cette expérience d'une petite cloche tubulée, fermée en bas par une membrane ; dans la tubulure on fixe un tube étroit et divisé, de 1 mètre de long environ ; cet appareil se nomme endosmomètre. On y met le liquide sur lequel on veut expérimenter, et on plonge en général l'endosmomètre, la membrane tournée vers le bas, dans un vase plus large rempli d'eau ; le liquide intérieur sort en quantité plus ou moins considérable formant le courant d'*exosmose,* et l'eau rentre, formant le courant d'*endosmose.* Suivant que l'un l'emporte sur l'autre, le volume du liquide de l'endosmomètre augmentera ou diminuera ; il pourrait même rester stationnaire sans que la diffusion cessât de se produire, si les deux courants étaient égaux en intensité.

Que se passe-t-il dans cette circonstance ? Le corps qui sépare les deux liquides peut indifféremment être : 1° Un colloïde soluble maintenu entre deux diaphragmes perméables, ou placé simplement au-dessus d'une plaque percée d'ouvertures ou d'une toile ; 2° un colloïde insoluble tel que l'albumine coagulée ou de l'empois d'amidon étendu sur une toile ; 3° une membrane végétale ou animale ; 4° un corps poreux tel que du charbon, de l'argile cuite ou non cuite, pouvant aussi être recouverte d'un précipité insoluble tel que du cyanoferrure de cuivre. Moins le corps sera poreux, ou plutôt moins les canaux dont il est traversé auront de diamètre, plus grande pourra être évidemment la différence des pressions qu'amènera l'endosmose, et qu'il y a lieu de distinguer du phénomène de la diffusion. Comme le fait remarquer Graham, un corps non diffusible tel qu'un colloïde soluble, placé dans l'odosmomètre devra attirer et faire entrer une quantité totale d'eau supérieure à celle qu'y ferait entrer un corps diffusible qui sort avec le courant d'exosmose.

On peut admettre qu'en réalité dans l'expérience de Dutrochet, il existe trois liquides différents entre lesquels s'opère une diffusion réciproque :

1° Le liquide A de l'endosmomètre;
2° Le liquide B qui remplit la cloison poreuse ou perméable;
3° Le liquide C inférieur.

La cloison doit évidemment absorber inégalement les deux liquides qui baignent ses deux faces comme l'expérience le démontre quand on la plonge séparément dans ces deux liquides. Ces deux courants se rencontrent et se diffusent l'un dans l'autre très rapidement et il en résulte le liquide de constitution B, lequel, à son tour, entre en diffusion avec les liquides A et C; ces phénomènes se produisent évidemment simultanément. Par exemple, si au-dessus de la membrane on place une dissolution de sel marin, au-dessous de l'eau, il doit se former dans la membrane une dissolution moins concentrée que celle de l'endosmomètre. Celle-ci à son tour va céder du sel à l'eau inférieure, tandis qu'elle cède de l'eau à la dissolution supérieure. Par suite de l'action élective de la membrane, celle-ci emprunte des quantités variables aux liquides A et C pour la formation de couche B : d'où production de courants inégaux, qui peuvent même changer de sens avec la concentration des dissolutions employées. Ce qui montre que c'est bien à l'imbibition de la membrane qu'est dû le sens des courants, c'est que si l'on met de l'alcool dans l'endosmomètre, il y entre plus d'eau qu'il n'en sort d'alcool. Or l'ancienne expérience de Sommering, de la concentration de l'alcool étendu placé dans une vessie, démontre bien qu'une membrane animale absorbe plus d'eau que d'alcool. La seule condition pour que l'*endosmose* et l'*exosmose*, ou comme on dit aujourd'hui, l'*osmose* puissent avoir lieu, c'est que les deux liquides employés se diffusent l'un dans l'autre et soient absorbés tous deux par la cloison qui les sépare.

Dans ses derniers travaux, Graham n'a plus considéré l'osmose qu'au point de vue de la diffusion et de la séparation de diverses substances inégalement diffusibles, et lui a donné le nom de *dialyse*.

Un dialyseur n'est autre chose qu'un endosmomètre ouvert formé d'un vase évasé sans fond, que l'on ferme à la partie inférieure à l'aide d'une membrane. La meilleure que Graham a employée presque exclusivement dans ses dernières recherches est faite en papier parchemin. C'est du papier à filtrer trempé pendant quelques instants dans de l'acide sulfurique concentré, puis lavé à grande eau. Il résulte de cette immersion une modification de la cellulose, qui se gonfle, ce qui amène la fermeture des espaces que laissent entre elles les fibres entrelacées qui constituent la trame du papier. Dans ces conditions, le papier parchemin permet à la diffusion de s'opérer rapidement entre les liquides dont il est imbibé, mais ne laisse plus passer de liquide par simple pression ; de plus il ne se décompose pas comme les membranes animales, et permet de répéter les mêmes expériences dans des conditions à peu près identiques; enfin on peut obtenir des surfaces de dialyseur bien plus grandes qu'avec les membranes extraites des animaux.

Le dialyseur ainsi formé repose sur les bords d'un autre vase plus large, de telle sorte que le fond de papier se trouve à peu près au milieu de ce vase. Dans le dialyseur on met la dissolution à dialyser, et dans le vase extérieur de l'eau pure que l'on renouvelle de temps en temps. Les diffusions s'opèrent dans ces conditions avec une grande rapidité. Les deux liquides intérieur et extérieur

sont en effet excessivement rapprochés l'un de l'autre, à cause de la faible épaisseur du papier; mais en outre, si la dissolution est plus dense que l'eau, la couche qui se forme contre la face inférieure du papier s'écoule rapidement et se trouve continuellement remplacée par de l'eau pure. Graham a constaté, en effet, que l'ordre des vitesses de diffusion de diverses substances placées dans un dialyseur est le même sensiblement que pour la diffusion dans l'eau sans cloison colloïdale.

Les cristalloïdes passent rapidement, les colloïdes au contraire sont presque complétement arrêtés, ainsi que le montre le tableau suivant :

DIALYSE SUR PAPIER PARCHEMIN PENDANT 24 HEURES (TEMPÉRATURE 10°).

Solutions à 10 %.	Vitesse de diffusion (1).	Endosmose en 24 heures.
Gomme arabique........	0,004	0,263
Glucose................	0,226	0,894
Sucre de canne.........	0,214	0,805
Sucre de lait...........	0,185	0,786
Mannile...........	0,34h	0,926
Glycérine..............	0,440	0,926
Alcool..................	0,476	0,400
Sucre de fécule.........	0,284	0,884
Chlorure de sodium......	1	1

Graham a appliqué la dialyse à la préparation à l'état de colloïdes solubles de diverses substances minérales, que l'on n'obtient habituellement qu'à l'état insoluble et gélatineux, tels que l'acide silicique, le peroxyde de fer, l'alumine, le ferrocyanure de cuivre, le bleu de Prusse.

Pour cela, il a soumis à la dialyse des combinaisons faibles dans lesquelles entrent ces substances, qui se sont décomposées par la diffusion, et le colloïde est resté dans le dialyseur.

La dialyse peut être aussi utilement employée pour purifier des matières colloïdales et leur enlever les sels minéraux (cristalloïdes) ou même organiques avec les quels elles peuvent être mélangées. Enfin Graham a signalé l'application de la dialyse à la toxycologie, pour séparer les substances vénéneuses que l'on recherche, quand ce sont des cristalloïdes, tels que l'acide arsénieux, des sels de mercure, des alcaloïdes organiques, des matières colloïdales avec lesquels elles sont habituellement mélangées. Au fond, la dialyse ne diffère pas notablement du procédé indiqué par Simmler et Wild pour déterminer les coefficients de diffusibilité des corps (p. 72); mais la disposition de Graham est plus simple et plus pratique.

XXII. — *Application de l'osmose à la fabrication du sucre.* — La diffusion a reçu une application des plus importantes dans la fabrication du sucre, pour l'extraction du sucre cristallisable renfermé dans les mélasses et du jus sucré contenu dans la pulpe des betteraves.

(1) Mesurée par le poids sorti en 24 heures.

C'est M. Dubrunfaut, qui, en 1853, s'inspirant des idées de Dutrochet et reconnaissant que l'endosmose devait être accompagnée d'un courant d'exosmose plus ou moins rapide, suivant la diffusibilité du corps essayé, eut l'idée de soumettre la mélasse concentrée à la diffusion, à l'aide de l'endosmomètre de Dutrochet. Il reconnut qu'à travers la membrane, les sels contenus dans la mélasse se diffusent plus rapidement que le sucre. Or dans la mélasse, divers sels, tels que les nitrates et les chlorures, par leur présence, empêchent la cristallisation du sucre, dans la proportion environ de 3,73 de sucre pour 1 de cendres. Voici quelques nombres donnés par M. Dubrunfaut qui feront bien comprendre toute l'utilité de l'osmose appliquée à la purification des mélasses.

La mélasse primitive avait la composition suivante :

Sucre	58,5
Cendres	13,32
Sucre utilisable	8,82 = 15 %
Non cristallisable	49,68 = 13,32 × 3,73
	58,50

On ne pouvait donc retirer de cette mélassse qu'une fraction égale $\frac{8,82}{58,5}$ du sucre total ou 15 pour 100 environ.

Cette mélasse marquait à l'aéromètre 46°,5. Après avoir été soumise à l'osmose, par suite de l'entrée de l'eau et la sortie des sels, en plus grande quantité que du sucre, on trouva :

Degré aréométrique.	Sucre sorti.	Cendres des sels sortis.
—	—	—
23,5	1,165	3,760
16,6	1,800	2,340
10	2,940	1,940
	5,906	8,040

On voit que le sucre est sorti en quantité croissante, avec la marche de l'expérience, tandis que c'est l'inverse pour les sels. Mais, quoiqu'on ait perdu 5,906 de sucre, néanmoins on peut, à cause de la sortie des sels, obtenir une bien plus grande quantité de sucre; la quantité de sucre primitive se décompose en effet ainsi, après l'osmose:

Sucre sorti	5,906
Non cristallisable	19,694 = 3,73 × 5,28
Cristallisable	32,900 = 56,2 %
	58,500

L'osmose a donc, malgré la perte de $5^{gr},906$ de sucre permis de retirer en plus de la mélasse 56,2 — 15 = 41,2 pour 100 de sucre; industriellement, il faudrait tenir compte de ce fait, que le jus sucré s'est étendu et qu'il faudrait le faire concentrer de nouveau.

On voit déjà, dans cette expérience, que dans les dernières parties osmosées, la proportion relative de sel sorti diminue par rapport au sucre dont la sortie augmente au contraire. Les sels primitifs sortis sont en effet formés en grande partie d'azotate et de chlorure de potassium, très diffusibles ; en outre la dissolution devient de plus en plus étendue. Pour pouvoir continuer utilement l'osmose, il faudrait faire reconcentrer la liqueur; mais alors les derniers sels étant surtout des sels organiques à base de potasse, n'ont plus un coefficient de diffusion assez différent du sucre pour que l'opération puisse être continuée avec profit. Mais soit qu'on utilise les eaux d'exosmose pour en retirer les sels qui y sont contenus, soit qu'on perde ces eaux, comme on le fait habituellement, l'osmose permet donc de retirer de la mélasse une bien plus grande quantité du sucre qui y est contenu; en outre, après la cristallisation, les nouvelles mélasses qu'on obtient, si elles ne peuvent plus être utilement osmosées, peuvent être soumises à la fermentation, et donneront ensuite des salins très riches en carbonates de potasse. Ainsi donc, il est parfaitement établi aujourd'hui, que l'idée de M. Dubrunfaut de l'application de l'osmose aux mélasses (1853) est antérieure de 8 ans à la publication du travail de Graham sur la dialyse (1861). Toutefois les procédés de M. Dubrunfaut n'entrèrent réellement dans la pratique industrielle qu'en 1864, par la construction de l'appareil nommé osmogène et dans lequel fut employé le papier parchemin indiqué par Graham dans son dernier travail, comme la meilleure substance à employer pour la dialyse. C'est donc à tort que souvent on semble croire que c'est dans les travaux de Graham sur la dialyse, que M. Dubrunfaut a puisé complètement l'idée de l'application de l'osmose à l'épuration de la mélasse. Si, en effet, en 1849, Graham avait déjà signalé les différences de diffusibilité de quelques corps, et leur séparation par diffusion, *per ascensum* dans de l'eau, il n'avait pas encore, à cette époque, songé à employer la disposition de l'endosmomètre; au contraire, en 1855, il publiait encore un mémoire sur l'endosmose, où il considérait l'attaque de la membrane par la substance diffusée comme une des conditions essentielles du phénomène, et faisait intervenir des actions électriques. Dès 1853, M. Dubrunfaut avait parfaitement saisi que la diffusion est la cause dominante de l'endosmose, et avait eu, dès cette époque, l'idée d'une application industrielle de ce phénomène.

L'osmogène de M. Dubrunfaut est formé essentiellement par une série de 50 cadres de bois rectangulaires, pressés les uns contre les autres, dans un sommier à l'aide de boulons, de manière à réaliser, en ajoutant deux fonds aux extrémités, une caisse parallélipipédique. Entre chacun de ces cardes est tendue une membrane verticale en papier parchemin; la boîte se trouve ainsi divisée en 50 compartiments par ces cloisons verticales. De plus, chacun des compartiments est encore traversé par 5 cloisons horizontales, formant ce qu'on appelle des chicanes, de telle sorte que le liquide qui passe par ces compartiments doit circuler en serpentant, soit de haut en bas, soit de bas en haut. Dans les compartiments pairs circule par exemple la mélasse, et dans les autres l'eau destinée à produire l'osmose; les tubes de distribution et les ouvertures sont disposés de telle sorte que la circulation des deux liquides se fasse en sens inverse. Comme l'élévation de la température favorise la diffusion, les

liquides sont généralement chauffés à 80 degrés environ, ou tout au moins l'eau. Aujourd'hui l'osmose est tellement entrée dans la pratique de la fabrication du sucre, que non seulement on l'applique à l'épuration des mélasses, mais même à celle des jus sucrés des diverses cuites, afin de les débarrasser des sels qui s'y accumulent peu à peu.

La diffusion a été également appliquée par M. Robert de Séelowitz (Moravie) à l'extraction du jus sucré contenu dans les cellules de la betterave, procédé déjà indiqué et essayé avec peu de succès par Mathieu de Dombasle. Sans entrer dans la description des appareils plus ou moins compliqués employés dans l'industrie, il me suffira de dire que ce procédé tend à se substituer de plus en plus à l'emploi des râpes et des presses. Il consiste essentiellement à couper les betteraves sous forme de lames très minces, et à soumettre ces lames à un lessivage méthodique à une température de 80 degrés environ ; à cette température, en effet, la diffusion marche plus vite qu'à froid, et l'albumine se trouve coagulée, sans que les matières pectiques et gommeuses soient rendues solubles. Les matières colloïdales restent dans les cellules, tandis que le sucre et les sels passent dans l'eau par osmose, à travers les parois des cellules. La concentration des jus est amenée jusqu'au point où la diffusion cesse de se produire et par conséquent où celui-ci a le même degré de concentration que le liquide contenu dans les cellules. Comme la pulpe est soumise ensuite, par un renversement de la marche de l'appareil, à l'action de l'eau pure et chaude, il en résulte que les pulpes sortent des appareils complètement épuisées.

Ce procédé d'extraction par diffusion, très économique au point de vue de la main d'œuvre, donne des jus plus purs que les anciens procédés de râpage, puisque les matières albuminoïdes en particulier restent dans les résidus, et en outre le rendement est plus considérable. Aussi tend-il à se propager de plus en plus dans l'industrie sucrière.

FIN.

CRISTALLOGRAPHIE

PAR

M. Ernest MALLARD

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE RÉTICULAIRE DES CORPS CRISTALLISÉS

Lorsqu'une substance prend, d'une manière suffisamment lente, l'état solide, elle revêt en général une forme géométrique régulière et produit ce qu'on appelle un cristal. Ces formes géométriques, que prend ainsi la matière dans les circonstances particulières où elle est libre de céder aux actions internes les plus délicates, ont une importance considérable pour le chimiste auquel elles ont fourni de précieuses données pour le groupement des divers corps simples en familles naturelles.

Il est clair que la forme extérieure des cristaux est une conséquence de leur structure interne, et il n'est pas difficile de connaître les principaux traits de cette structure en les déduisant des propriétés les plus générales et les plus simples de la matière.

Nécessité de la structure réticulaire pour un corps cristallisé homogène. — On sait que les corps solides, cristallisés ou non, sont en général *homogènes;* nous ne considérons du moins que ceux auxquels on peut donner cette qualification. Un corps est homogène quand un fragment séparé de la masse du corps possède les mêmes propriétés physiques quelque petit que soit le fragment, et quelle que soit la région du corps de laquelle le fragment a été extrait. C'est ainsi que tous les fragments d'un corps homogène possèdent la même densité, les mêmes propriétés optiques, thermiques, etc.

Dans les corps non cristallisés, dont le verre fondu peut être pris comme type, le corps est non seulement homogène, mais encore il jouit des mêmes propriétés suivant toutes les directions. C'est ainsi, pour prendre un exemple, qu'un rayon lumineux qui traverse une masse de verre est affecté de la même manière, se propage avec la même vitesse, quelle que soit la direction suivie par le rayon.

On peut alors expliquer l'homogénéité de la masse, en comparant celle-ci à un tas de sable qui peut être composé d'éléments disparates, mais que l'on pourra dire néanmoins homogène, si le mélange des éléments est convenablement intime. Dans ce cas, en effet, une droite quelconque qui traverse le tas, rencontre sur une certaine longueur *d*, qu'il faudra supposer très grande par

rapport à la dimension des grains, un nombre n de grains de chaque espèce qui sera le même quelle que soit la région du corps et quelle que soit la position de la droite.

Mais ce genre d'homogénéité ne saurait convenir aux corps cristallisés. Dans ceux-ci, en effet, les propriétés physiques sont bien identiques suivant toutes les directions parallèles, car autrement il n'y aurait point d'homogénéité, et une portion du corps prise à droite ne se comporterait pas comme une autre portion prise à gauche. Mais, et c'est ce qui constitue le caractère essentiel de la cristallisation, les droites de directions différentes ont en général des propriétés différentes. Prenons, par exemple, un cristal de quarz formé par un prisme hexagonal régulier que surmonte une pyramide régulière à six faces. Il est bien évident que la direction, suivant laquelle s'allonge le prisme, ne peut être confondue avec l'une des directions qui coupent le prisme transversalement. Si, suivant toutes les directions, la constitution interne du corps était la même, la forme constante qu'affectent les cristaux de quarz apparaîtrait comme un effet sans cause. D'ailleurs l'étude des phénomènes optiques montre nettement qu'un rayon qui traverse le cristal de quarz, suivant une direction parallèle à l'une des arêtes du prisme, n'est point affecté de la même façon et ne se propage pas avec la même vitesse qu'un rayon qui le traverse dans une direction tranversale.

Ces remarques très simples suffisent à nous donner une idée précise de la constitution interne d'un cristal.

Soit dans l'intérieur du cristal, qu'on peut supposer indéfini, pour ne pas compliquer le problème par la considération de la surface qui limite le corps,

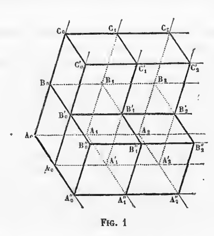


FIG. 1

un point quelconque A_0 (fig. 1). Autour de ce point, la matière est répartie d'une certaine façon que nous ignorons entièrement. Mais l'homogénéité du corps nous force d'admettre qu'il y a dans le corps un nombre infini de points autour desquels la répartition se fait exactement de la même façon, sans que nous sachions d'ailleurs ni quel est le nombre de ces points, ni quelle est

la distance mutuelle qui les sépare. Nous les appellerons des points *analogues*.

Soit A_1 un point analogue de A et que nous choisirons de telle sorte qu'il n'y ait, sur la droite qui les joint, aucun autre point analogue. Nous prolongerons cette droite de part et d'autre dans les deux sens. Nous prenons sur cette droite un point A_2 tel que

$$A_1A_2 = A_1A_0 = a;$$

le point A_2 est un autre point analogue de A_0, car autrement la matière ne serait pas distribuée autour de A_1, comme elle l'est autour de A_0. En répétant la même opération indéfiniment, on voit sans peine que la droite considérée contient un nombre infini de points analogues, tous équidistants d'une longueur égale à a; cette longueur a est ce qu'on appelle le *paramètre* de la droite.

Prenons encore au dehors de la droite A_0A_1 un autre point analogue B_0 choisi de telle sorte qu'en faisant, dans le plan déterminé par B_0 et A_0A_1, mouvoir parallèlement à elle-même la ligne A_0A_1, elle ne rencontre aucun point analogue avant de venir passer par B_0. Joignons B_0 et A_0; ces deux points sont séparés par une longueur b, et nous verrons, par un raisonnement entièrement analogue à celui qui vient d'être employé pour la droite A_0A_1, que la droite A_0B_0 rencontre un nombre indéfini de points analogues équidistants d'une longueur égale à b qui est le paramètre de la nouvelle direction.

Dans le plan des deux droites A_0A_1 et A_0B_0 menons par chaque point analogue des droites parallèles à l'autre. Toutes les droites A_1B_1, A_2B_2 parallèles à A_0B_0 doivent jouir des mêmes propriétés que cette droite, et chacune d'elles rencontrera un nombre infini de points analogues équidistants d'une longueur égale à b. Ces points seront précisément ceux qui seront déterminés par les intersections des droites parallèles à A_0B_0 avec les droites parallèles à A_0A_1 menées par les points analogues de A_0B_0, et dont chacune aura le même paramètre a que A_0A_1.

Il résulte de là que les points analogues forment, dans le plan $B_0A_0A_1$, les *nœuds* d'un réseau dont la *maille* parallélogrammique est égale au parallélogramme ayant A_0A_1 et A_0B_0 pour côtés. Ce plan est ce qu'on nomme un plan *réticulaire*.

En vertu de la construction même, il est clair qu'en dehors des nœuds du réseau, le plan ne contient aucun autre point analogue. En effet, s'il en existait un dans l'intérieur ou sur les côtés de l'une des mailles, il se répéterait dans l'intérieur ou sur les côtés de toutes les mailles, car sans cela tous les nœuds du réseau n'auraient point des propriétés identiques. Or, il ne peut point exister de point analogue entre les deux droites parallèles A_0A_1 et B_0B_1, car la droite A_0A_1 dans son mouvement de translation l'aurait rencontré avant B_0, contrairement à la construction ; il ne peut pas en exister non plus entre B_0 et B_1, car il y en aurait un autre semblablement placé entre A_0 et A_1, ce qui est encore contraire à la construction.

Faisons maintenant mouvoir, parallèlement à lui-même, le plan réticulaire $B_0A_0A_1$, jusqu'à ce qu'il vienne rencontrer un point analogue A'_0, la

droite A_0A_0' deviendra une autre rangée dont le paramètre c sera égal à A_0A_0' et qui contiendra un nombre infini de points analogues équidistants de la longueur c. Il est évident que, dans le plan passant en A'_0 et parallèle au plan réticulaire $B_0A_0A_1$, nous pouvons répéter en partant de A'_0 la construction faite dans ce plan en partant de A_0. Nous obtiendrons ainsi un nouveau plan réticulaire dans lequel les nœuds occuperont les positions que prendraient dans l'espace ceux du premier plan auxquels on aurait fait décrire une longueur rectiligne égale et parallèle et $A_0A'_0$.

La même construction pourrait se répéter pour tous les points analogues de $A_0A'_0$.

Le corps que nous avons supposé indéfini contient donc un nombre infini de points analogues, c'est-à-dire de points autour desquels la répartition de la matière se répète périodiquement d'une façon identique, et tous ces points forment comme les nœuds d'un certain *système réticulaire*. Ce système peut être conçu lui-même comme engendré par la juxtaposition d'un nombre infini de parallélipipèdes tous égaux et parallèles, au parallélipipède construit sur les 3 arêtes A_0A_1, A_0B_0, $A_0A'_0$. C'est ce que nous appellerons la *maille parallélipipédique* du système; c'est encore ce que le créateur de la cristallographie, l'illustre abbé Haüy, appelait la *molécule intégrante*.

Nous sommes parti, pour définir la constitution du corps, d'un point A_0, autour duquel la répartition de la matière est quelconque et nous avons cherché quelle est la position de tous les points analogues de A_0. On peut se demander si l'on trouverait le même système réticulaire en cherchant la position de tous les points analogues d'un autre point a_0 pris comme point de départ. Menons d'abord A_0a_0, puis par chacun des points analogues de A_0 des droites égales et parallèles à A_0a_0. Il suit, de la définition même des points analogues, que les extrémités de toutes ces droites seront des analogues de a_0; le système réticulaire des points analogues de a_0 n'est donc que celui des points analogues de A_0 auquel on a fait subir une translation égale et parallèle à A_0a_0.

Il y a donc pour un même corps, un système réticulaire qui convient à tous les systèmes de points analogues, et qui est une des données physiques essentielles et constitutives de ce corps.

Il résulte de ces raisonnements très simples, et qu'on peut dire exempts de toute hypothèse, que la constitution d'un corps solide homogène dépend essentiellement de deux éléments entre lesquels on ne peut établir de relation qu'en faisant appel à d'autres considérations. Ces éléments sont :

1° Le système réticulaire, dont les nœuds sont le lieu géométrique de tous les points autour desquels la répartition de la matière se répète périodiquement d'une façon identique; ce système est connu lorsqu'on connaît la maille parallélipipédique du système,

2° La loi de répartition de la matière autour de chacun des nœuds du système réticulaire.

On peut donner le nom de *molécule cristalline* à cette portion de la matière

du corps qui se répète toujours identique à elle-même autour de chacun des nœuds du système réticulaire. Il faut remarquer que cette molécule cristalline est nécessairement formée par une ou plusieurs molécules chimiques groupées ensemble, car il est évident que les proportions pondérales des corps constituants doivent être les mêmes dans cette molécule que dans le corps tout entier.

Il est très important d'ajouter que les données que nous venons d'acquérir sur la constitution interne des corps cristallisés sont entièrement indépendantes de la théorie atomique, qu'elles resteraient vraies si l'on niait l'existence des atomes, ou si on les remplaçait par des mouvements d'une certaine nature, excités dans un fluide universel. Elles ne sont fondées, en réalité, que sur la notion de l'homogénéité. Ces données rationnelles peuvent donc jouer, dans la science des corps cristallisés, le même rôle que jouent dans la physique celles que l'on emprunte à la théorie rationnelle de la mécanique.

Conséquences géométriques de la structure réticulaire des corps cristallisés. — Le cadre dans lequel nous devons nous renfermer ne nous permet pas de montrer quelles sont toutes les conséquences géométriques qui se déduisent de la structure réticulaire des corps. Nous nous contenterons de quelques indications nécessaires.

Constance du volume de la maille. — Toute droite menée par deux nœuds est une rangée, c'est-à-dire passe par un nombre infini de points équidistants. Tout plan mené par trois nœuds est un plan réticulaire, c'est-à-dire contient un nombre infini de nœuds formant les sommets d'un réseau à maille parallélogrammique. Au lieu de partir, pour constituer le système réticulaire, des trois rangées A_0A_1, A_0B_0, $A_0A'_0$, nous aurions pu partir de trois autres dont le choix ne serait pas tout à fait arbitraire, mais qui seraient néanmoins en nombre infini. Il y a donc une infinité de mailles parallélipipédiques différentes, qui peuvent également bien former le système réticulaire du corps. Mais toutes ces mailles ont le même volume. En effet, dans tous les systèmes réticulaires que l'on peut imaginer comme remplissant l'espace occupé par le corps, le nombre de nœuds, qui est celui des points analogues, est le même ; le nombre des mailles parallélipipédiques est donc le même, et comme l'espace total qu'elles occupent est toujours le même, le volume de chacune d'elles est aussi le même. Le volume de la maille parallélipipédique est donc une donnée caractéristique du corps. Si l'on connaissait le poids Π de la molécule cristalline, et le volume Ω de cette maille, la densité D du corps serait

$$D = \frac{\Pi}{\Omega}.$$

On verrait de même que dans un plan réticulaire on peut donner au réseau qui relie tous les points analogues, une infinité de mailles différentes, mais que toutes ces mailles ont la même surface.

Si l'on imagine deux plans réticulaires contigus, c'est-à-dire entre lesquels

il n'y ait aucun nœud, on appellera *strate* l'espace compris entre ces plans. On peut imaginer le cristal comme formé par l'empilement d'un nombre infini de strates semblables à celle-là. La maille parallélipipédique du système est un certain parallélipipède qui a ses deux bases dans les deux plans qui limitent la strate; son volume Ω est donc égal à la surface de cette base, qui est la maille ω du plan réticulaire, multipliée par l'épaisseur normale d de la strate. On a donc :

$$\Omega = \omega d.$$

Ω étant une constante, on voit que l'épaisseur d de la strate correspondant à un certain plan réticulaire est en raison inverse de l'aire de la maille qui correspond à ce plan. Les plans réticulaires dont la maille est petite, c'est-à-dire ceux qui ont le plus grand nombre de nœuds dans l'unité de surface sont ceux qui sont les plus écartés les uns des autres, et réciproquement. Lorsque les plans réticulaires contigus sont très écartés, on conçoit que la force de cohésion qui les relie les uns aux autres est faible, et s'il y a une tendance au décollement des plans réticulaires empilés les uns sur les autres, cette tendance se fera surtout sentir suivant les plans réticulaires dont la densité réticulaire est la plus forte. Telle est l'explication du curieux phénomène du clivage, si caractéristique pour les corps cristallisés, et sur lequel nous reviendrons.

Coordonnées numériques d'un nœud. — Soit, dans un certain milieu cristallisé, un quelconque des parallélipipèdes capables de former la maille d'un système réticulaire comprenant tous les nœuds; on convient de prendre les trois arêtes de ce parallélipipède comme axes coordonnés. On convient, en outre, pour fixer les idées de prendre pour axe des z la hauteur du prisme et les arêtes de la base pour axes des x et des y.

Dans la figure 1, les droites A_0A_2, $A_0A''_0$, A_0C_0 sont les trois axes positifs des x, des y, des z. On convient de les énoncer toujours dans l'ordre qui vient d'être suivi, en commençant par l'axe des x et finissant par l'axe des z; la même règle s'applique à tous les nombres qui se rapportent respectivement à ces trois axes.

Si l'on mène par tous les nœuds du plan $C_0A_0A''_0$ des parallèles à l'axe des x, on a un système de rangées qui comprend tous les nœuds du système. Un nœud quelconque, situé sur une des rangées, est séparé du plan des zy par une longueur égale à ma, m étant un certain nombre entier, et a le paramètre de la rangée des x. Le nombre m est positif ou négatif suivant que le nœud est situé à droite ou à gauche du plan des zy.

De même, si l'on mène par les nœuds du plan $C_0A_0A_2$ des rangées parallèles à l'axe des y, la distance d'un nœud au plan des xy, évaluée sur la direction de la rangée qui le contient, est égale à nb, n étant un nombre entier, positif ou négatif, suivant que le point est situé en avant ou en arrière du plan des xz.

Enfin, en menant par tous les nœuds du plan $A_2A_0A''_0$ des rangées parallèles à l'axe des z, on verrait que la distance d'un nœud au plan $A_2A_0A''_0$ évaluée suivant une parallèle à l'axe de z, est égale à pc, p étant un nombre entier,

positif ou négatif suivant que le nœud est situé au-dessus ou au-dessous du plan des xy, c étant le paramètre des rangées parallèles à l'axe de z.

La position d'un nœud quelconque est définie lorsqu'on donne les trois quantités ma, nb, pc qui sont les trois *coordonnées* du point par rapport aux axes *coordonnés* des x, des y et des z. Les longueurs a, b, c sont des longueurs qui restent les mêmes pour les coordonnées de tous les nœuds; si l'on convient une fois pour toutes que ces longueurs représentent les paramètres respectifs des axes coordonnés, on pourra représenter la position d'un nœud quelconque dans l'espace par les trois nombres *entiers*, m, n, p, qui peuvent être d'ailleurs positifs ou négatifs. Ces nombres sont les coordonnées *numériques* du nœud. C'est ainsi que, dans la figure 1 le nœud C'_1 a pour coordonnées numériques 1, 1, 2, et toute amphibologie est évitée si l'on garde toujours la convention d'énumérer ces nombres dans l'ordre des axes respectifs x, y, z auxquels ils se rapportent.

Caractéristique d'une rangée. — Si l'on donne une rangée quelconque, il y en a toujours une qui lui est parallèle et qui passe par l'origine. Or, celle-là peut être définie en disant qu'elle passe par un nœud dont les coordonnées numériques sont données. Ces coordonnées sont appelées alors les *caractéristiques* de la rangée. Ainsi la rangée $A_0B'_1$ passant par le point B'_1 dont les coordonnées numériques sont 1, 1, 1, a pour caractéristiques 1, 1, 1; la rangée $A_0B'_2$ a pour caractéristiques 2, 1, 1. On représente conventionnellement une rangée en plaçant les caractéristiques entre deux crochets; le signe [2,1,1] désigne donc la rangée AB'_2. Il est bien entendu que les caractéristiques sont toujours écrites dans l'ordre dont nous sommes convenus, en commençant par celle qui se rapporte à l'axe des x et finissant par celle qui se rapporte à l'axe des z.

Il est clair que le nœud qui suit B'_0 sur la rangée, lorsqu'on le parcourt en s'éloignant de A_0, a des coordonnées numériques doubles de celles de A_0, et ainsi de suite; le nœud le plus rapproché de l'origine est donc celui dont les caractéristiques sont des nombres premiers entre eux.

Longueurs numériques interceptées par les plans réticulaires. — Soit dans le plan des xy, par exemple, un système de rangées parallèles à st (fig. 2); les diverses rangées successives comprennent entre elles des bandes d'égale largeur, qui découpent sur l'axe des x des longueurs toutes égales à α, et sur l'axe des y des longueurs toutes égales à β. La longueur α est une partie aliquote $\frac{1}{\mu}$ (μ étant entier) du paramètre a de l'axe des x, puisque le système de rangées considéré contient tous les nœuds du plan et, par conséquent, tous ceux de la rangée des x. On verrait de même que β est une partie aliquote $\frac{1}{\nu}$ du paramètre b de l'axe des y. C'est ainsi que dans la figure, α ou $O\alpha$ est le $\frac{1}{3}$ de a ou OA; β ou $O\beta$ est le $\frac{1}{2}$ de b ou OB.

Les longueurs interceptées sur les axes par une rangée dont le numéro

d'ordre est N, sont $\frac{N}{\mu} a$ et $\frac{N}{\mu} b$; elles sont donc entre elles dans le rapport des fractions $\frac{1}{\mu}$ et $\frac{1}{\nu}$, ou des nombres ν et μ. Ces nombres sont appelés les *longueurs numériques* interceptées par le système des rangées considérées sur les axes x et y. C'est ainsi que le système de rangées parallèles à st (fig. 2), intercepté sur les axes x et y des longueurs numériques respectivement égales à 2 et à 3; ce qui veut dire que les longueurs $O\alpha_1$, $O\beta_1$, interceptées sur les axes par la rangée d'ordre 7, par exemple, sont égales à $\frac{7}{3} a$ et $\frac{7}{2} b$.

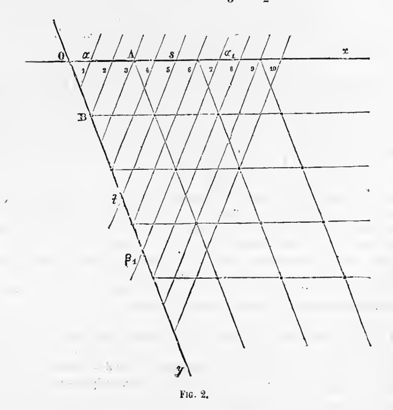


Fig. 2.

Un système de plans réticulaires parallèles entre eux comprend tous les nœuds du système réticulaire, et par conséquent, tous ceux d'un plan coordonné quelconque, celui des xy par exemple. Les intersections de tous ces plans parallèles avec le plan des xy sont des droites parallèles, et l'on démontrerait, par un procédé de démonstration identique à celui qui a été employé plus haut, que la droite correspondant au plan réticulaire d'ordre N, intercepte sur les axes des x et des y des longueurs égales à $\frac{N}{g} a$, $\frac{N}{h} b$, g et h étant des nombres entiers. On verrait de même que l'intersection du plan réticulaire considéré avec le plan

des zy, intercepte sur les axes des y et des z des longueurs égales à $\frac{N}{h}$ b et $\frac{N}{k}$ c; on appelle $\frac{N}{g}$ $\frac{N}{h}$ $\frac{N}{k}$, les longueurs *numériques* interceptées sur les axes coordonnés par le plan réticulaire de rang N. Le système de plans réticulaires parallèles est défini par les fractions $\frac{1}{g}$, $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$, ou par leurs inverses g, h, k; ces inverses sont les *caractéristiques* du plan. Le signe (ghk) sert à indiquer le système de plans dont les caractéristiques sont g, h, k. Il n'est pas besoin d'ajouter que ces caractéristiques peuvent être positives ou négatives.

Symboles servant à représenter les faces d'un cristal. — Un cristal d'un sel quelconque, placé dans une dissolution saturée de ce sel, s'accroît en restant semblable à lui-même; la constitution intérieure d'un corps cristallisé n'éprouve donc pas de perturbation dans le voisinage de la surface, puisque, pendant l'accroissement du cristal, ce qui est à un certain moment la région superficielle devient plus tard une région interne. Un cristal est donc formé par un certain système de nœuds qui, au lieu d'être indéfini comme on l'a supposé jusqu'ici, est limité par une certaine surface. L'expérience montre que cette surface est un polyèdre; les faces de ce polyèdre passent nécessairement par les molécules superficielles du corps, ou, pour préciser davantage, par les centres de gravité de ces molécules superficielles, c'est-à-dire par les nœuds superficiels du système réticulaire. Ces faces sont donc des plans réticulaires. Dans un cristal il y a toujours trois droites auxquelles correspondent trois paramètres et telles que le parallélipipède construit sur ces trois paramètres est la maille du système réticulaire. Toute face cristalline intercepte sur ces trois droites qui prennent le nom d'axes cristallographiques, des longueurs numériques qui sont entre elles comme trois fractions $\frac{1}{g}$, $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ ayant pour numérateurs l'unité et pour dénominateurs des nombres entiers g, h, k. Si l'on réduisait les fractions au même dénominateur, les numérateurs deviendraient les nombres entiers kh, gk, hg; et les longueurs numériques sont entre elles comme ces trois nombres entiers.

On déduit de là un moyen très simple de se représenter la forme d'un cristal possédant un nombre plus ou moins grand de faces. On imagine un parallélipipède fini, semblable au parallélipipède très petit qui est la maille du système réticulaire. Les arêtes de ce parallélipipède figurent les axes coordonnés et les grandeurs de ces arêtes en sont les paramètres, ou, ce qui revient au même, elles sont proportionnelles à ces paramètres. Un plan réticulaire (ghk) viendra couper les trois arêtes de ce parallélipipède en des points a, b, c, interceptant à partir du sommet A′ (fig. 3), des longueurs Aa', A′b, A′c, qui seront entre elles dans les rapports $\frac{a}{g}$, $\frac{b}{h}$, $\frac{c}{k}$, ou, en posant:

$$m = hk \quad n = kg \quad p = gh,$$

dans les rapports ma, nb, pc.

Si donc on divise l'arête A'A en petites parties égales à a, puis A'B en petites parties égales à b, et enfin A'C en parties égales à c; si l'on prend ensuite $A'a = ma$, $A'b = nb$, et $A'c = pc$, le plan mené par a, b, c est le plan réticulaire $(g\ h\ k)$ ou un plan réticulaire parallèle. Le prisme ou parallélipipède fini et semblable au parallélipipède infiniment petit, qui forme la maille du système réticulaire, est ce que Haüy appelle la *forme primitive* du cristal. Cette forme primitive est limitée par des plans réticulaires; le plan AA'C qui est parallèle au plan des xz rencontre à l'infini l'axe des x et celui des y, tandis qu'il rencontre l'axe des z à une distance numérique m (m étant indéterminé) de l'origine; on aura donc :

$$g = \frac{1}{\infty},\quad h = \frac{1}{m},\quad k = \frac{1}{\infty}.$$

Le symbole du plan de xz est ainsi $(0m0)$ ou (010), en supprimant le facteur commun.

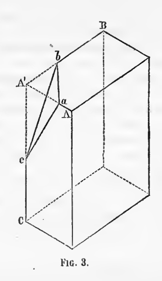


Fig. 3.

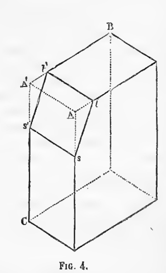


Fig. 4.

Si le plan réticulaire $st\ s't'$ (fig. 4) intercepte sur A'B une longueur $A't' = mb$, sur A'C une longueur $A's' = nc$, et s'il est parallèle à A'A, c'est-à-dire s'il intercepte sur cette droite une longueur égale à $\infty = \frac{1}{0}$, le symbole du plan est $\left(0, \frac{1}{m}, \frac{1}{n}\right)$ ou $(0nm)$, en multipliant les trois caractéristiques par le produit mn. Ce plan réticulaire, se produisant en même temps que le prisme primitif, supprime l'arête AA'; on dit qu'il est placé sur cette arête ou qu'il la *tronque*.

Le cristal peut être limité à la fois par les plans du prisme primitif, et ceux des plans abc et $st\ s't'$; il a alors la forme représentée par la figure 5. On

peut définir cette forme en disant qu'elle est formée par l'assemblage des plans réticulaires suivants :

$$(100) \text{ et } (\bar{1}00), \quad (010) \text{ et } (0\bar{1}0), \quad (001) \text{ et } (00\bar{1}),$$

c'est-à-dire les six faces du prisme primitif :

$$(ghk) \quad \text{et} \quad (0nm)$$

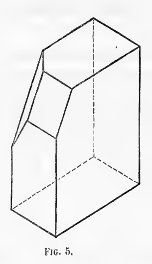


Fig. 5.

Il faut remarquer que nous laissons toujours indéterminée la position absolue des plans réticulaires dans l'espace, nous bornant à fixer l'*orientation* de ces plans. C'est qu'en effet, c'est cette orientation seule qui est en jeu. Supposons en effet un cristal en voie d'accroissement; au nombre de ces plans limités se trouve, à un certain moment, un plan réticulaire. Au moment suivant, il se sera déposé sur le cristal une nouvelle couche de substance, le système réticulaire se sera accru d'un certain nombre de mailles, et le premier plan réticulaire aura été remplacé comme plan limite par un plan réticulaire parallèle, sans que le cristal ait éprouvé dans sa forme aucune modification essentielle.

CHAPITRE II

SYMÉTRIE DES CRISTAUX

Définition des éléments de symétrie d'une figure.— Ce que nous venons de dire serait à peu près tout ce qu'on pourrait dire de général sur les formes cristallines des corps, si l'observation ne montrait que la plus grande partie des cristaux formés par la nature présentent une symétrie plus ou moins parfaite. Il est clair que cette symétrie ne saurait être l'effet du hasard, et qu'elle doit se rattacher aux lois les plus intimes de la constitution interne du cristal; elle présente donc un intérêt considérable et a fourni aux cristallographes un important sujet d'études. Avant d'aborder cette question capitale, il faut préciser ce qu'on entend en géométrie sous le nom de *symétrie,* et d'*éléments de symétrie.*

Les éléments de symétrie sont les points, les droites et les plans.

Centre de symétrie. — Un point ou *centre* de symétrie est un point tel que si, dans un milieu qui possède cet élément de symétrie, on joint un point *m*



Fig. 6.

quelconque, au centre de symétrie O (fig. 6), on trouvera en prolongeant *m*O au delà du centre d'une quantité égale à O*m*, un autre point *n* qui jouit de *toutes* les propriétés de *m*, et ne peut être distingué de celui-ci que lorsqu'on a placé arbitrairement le milieu, de manière par exemple que *m* soit en haut lorsque *n* est en bas. Dans un corps ayant un centre, il n'y a, à proprement parler, ni haut ni bas, ni droite ni gauche, ou plutôt toutes ces désignations ne peuvent s'appliquer qu'à la position *actuelle* des diverses parties du corps.

Axe de symétrie. — On dit qu'un corps possède un *axe* de symétrie lorsqu'en faisant tourner le corps d'un certain angle autour de cet axe, le corps ne paraît pas avoir changé de position dans l'espace.

On voit, d'après cette définition, qu'il y a à indiquer, pour un axe de symétrie, non seulement la position de cet axe dans l'espace, mais encore l'angle de la rotation qu'il faut imprimer autour de l'axe pour ramener le corps en coïncidence avec lui-même, ou, comme on le dit souvent, pour le *restituer*.

Cet angle peut toujours être supposé égal à une fraction $\frac{1}{n}$ de tour. Il est aisé de démontrer que n est un nombre entier, ou que l'angle de rotation est nécessairement une fraction aliquote de la circonférence. En effet, supposons que $\frac{1}{n}$ soit la plus petite fraction de tour qui doit être accomplie par le corps pour qu'il soit restitué. Après avoir fait décrire au corps une fraction $\frac{1}{n}$ de tour, celui-ci étant restitué, on peut encore lui faire décrire $\frac{1}{n}$ de tour et la restitution est opérée de nouveau, et ainsi de suite. Supposons qu'après avoir procédé ainsi successivement, on arrive à restituer le corps après lui avoir fait décrire autour de l'axe un angle égal à $\left(1-\frac{1}{n'}\right)$ tour, $\frac{1}{n'}$ étant plus petit que $\frac{1}{n}$; en faisant décrire alors au corps $\frac{1}{n'}$ tour, un tour entier aura été accompli et le corps sera nécessairement restitué. La fraction $\frac{1}{n}$ n'était donc pas, comme on l'avait supposé, la plus petite fraction de tour amenant la restitution du corps. D'où l'on déduit qu'après un nombre entier de rotations égales à $\frac{1}{n}$ de tour, on aura accompli un tour entier, c'est-à-dire que n est entier.

Le nombre entier n est l'ordre ou le degré de l'axe. L'axe de symétrie est d'ordre 2 lorsque le corps est restitué par une rotation de $\frac{1}{2}$ tour ou de 180 degrés autour de l'axe; on donne à cet axe la qualification de *binaire.* L'axe est d'ordre 3 lorsque le corps est restitué par une rotation de $\frac{1}{3}$ tour ou de 120 degrés; c'est un axe *ternaire.* Il est d'ordre 4 ou *quaternaire* lorsque le corps est restitué par une rotation de $\frac{1}{4}$ tour ou de 90 degrés. Un axe d'ordre 5 ou *quinaire* correspond à une restitution par une rotation de $\frac{1}{5}$ tour ou 72 degrés; un axe d'ordre 6 ou *sénaire,* à une restitution par une rotation de $\frac{1}{6}$ tour ou 60 degrés.

On démontre que la cristallographie n'a jamais à s'occuper d'axes de symétrie de degré supérieur à 6, ni d'axes quinaires ou de degré 5.

Pour citer immédiatement des exemples des différents degrés de symétrie

autour des axes, nous dirons que dans un prisme la parallèle aux arêtes menées par le centre est : un axe *sénaire* si la section droite est un hexagone régulier; un axe *quaternaire* si la section droite est un carré ; un axe *ternaire* si la section droite est un triangle équilatéral ; un axe *binaire* si la section droite est un parallélogramme.

Plan de symétrie. — Il ne nous reste plus qu'à parler du *plan de symétrie;* c'est, comme on le définit dans tous les traités de géométrie élémentaire, un

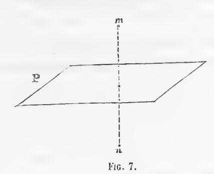


Fig. 7.

plan P tel que si l'on prend un point m du corps, sur la droite mp, menée perpendiculairement à P et prolongée de l'autre côté de ce plan d'une longueur vn égale à pm, se trouve un point n qui ne peut se distinguer du point m que par la position arbitraire donnée au corps.

Dépendance mutuelle des éléments de symétrie d'une figure. — Les éléments de symétrie d'un corps ou d'une figure peuvent être plus ou moins nombreux. Il est clair, par exemple, qu'un cube a trois axes de symétrie quaternaires, qui sont les perpendiculaires menées du centre sur chaque face, un centre de symétrie qui est le centre du cube, et trois plans de symétrie qui sont parallèles aux faces et menés par le centre.

Les éléments de symétrie d'une même figure ne sont pas toujours indépendants les uns des autres, et il arrive que la présence d'un certain nombre d'entre eux entraîne, par une nécessité géométrique, la présence d'un ou de plusieurs autres.

Nous ne pouvons entrer ici dans l'examen détaillé de cette dépendance mutuelle, et nous sommes forcé de renvoyer le lecteur curieux de cette étude à notre traité de cristallographie géométrique et physique. Nous pouvons seulement faire remarquer que, de cette dépendance nécessaire, il résulte que la symétrie du corps n'est point variée à l'infini, qu'elle ne résulte pas des combinaisons deux à deux, trois à trois, etc., de tous les éléments de symétrie possibles, mais qu'il existe certains groupes de symétrie caractérisés par la coexistence nécessaire d'un certain nombre d'éléments.

Modes de symétrie compatibles avec la structure particulière des corps cristallisés. — Le nombre de ces modes de symétrie est assez grand pour les corps

quelconques, mais il se réduit beaucoup lorsqu'on ne considère que les corps cristallisés. La recherche de tous les modes distincts de symétrie compatibles avec les données déjà acquises sur la structure cristalline, l'étude détaillée des particularités que chacun de ces modes impose à la forme des polyèdres qui limitent le cristal vont maintenant nous occuper.

Nous remarquerons d'abord que la constitution interne d'un cristal, ou, comme nous conviendrons de l'appeler plus spécialement, l'édifice cristallin, dépend exclusivement de deux données indépendantes l'un de l'autre, ou du moins entre lesquelles les idées exposées jusqu'ici n'établissent aucun lien; ce sont la structure réticulaire d'une part et la forme ou, pour parler plus correctement peut-être, la constitution interne de la molécule. Cette dernière donnée peut être définie par un certain polyèdre qui prend le nom de *polyèdre moléculaire*. En effet, la répartition de la matière dans l'espace qu'occupe la molécule peut se définir par les propriétés spéciales que cette répartition impose temporairement à certains points de cet espace. L'ensemble de ces points, quelque nombreux qu'on les suppose, forme le polyèdre moléculaire. Ce polyèdre n'est pas d'ailleurs suffisamment connu par ses seules propriétés géométriques; il faut encore ajouter la connaissance de la nature particulière de la matière qui en occupe les sommets. En d'autres termes, le polyèdre moléculaire n'est complètement défini que lorsque l'on connaît à la fois sa forme géométrique et la nature physique de chacune de ses parties.

Ce polyèdre, défini comme il vient de l'être, peut admettre des éléments de symétrie, centre, axes ou plans, et peut même être doué de tous les modes de symétrie géométriquement possibles, car la forme en est la plus générale possible et n'est soumise à aucune restriction.

Le système réticulaire admet ainsi des éléments de symétrie; mais ce système de points géométriques est un polyèdre dont la généralité est bien moindre que celle du polyèdre moléculaire. Il en résulte que tous les éléments de symétrie et tous les modes de symétrie imaginables ne lui conviennent pas.

Quoi qu'il en soit, la symétrie de l'*édifice cristallin* est, en quelque sorte, la résultante de celles du polyèdre moléculaire d'une part et du système réticulaire de l'autre. Pour qu'un élément de symétrie appartienne à l'édifice cristallin il faudra qu'il appartienne à la fois au polyèdre moléculaire et au réseau. Supposons, par exemple, qu'en faisant tourner le réseau de 120 degrés autour d'une certaine droite, on restitue les nœuds du réseau, le cristal ne sera cependant pas restitué et la droite ne sera pas un axe ternaire de l'édifice cristallin si, après cette rotation, les polyèdres moléculaires ne sont pas eux-mêmes restitués.

Influence des éléments de symétrie de l'édifice cristallin sur la formation des cristaux. — Il est aisé de comprendre de quel intérêt est, pour l'observateur, la présence ou l'absence d'éléments de symétrie dans un édifice cristallin. Supposons, en effet, un cristal en voie de formation; les molécules se groupent suivant un système réticulaire dont la forme est une des caractéristiques essentielles du corps; mais ce réseau se limite suivant des plans réticulaires que déterminent des causes secondaires. Ces causes ne peuvent être cherchées que dans la

manière dont les circonstances extérieures influent sur la formation cristalline. Aussi remarque-t-on que lorsque les circonstances extérieures, au milieu desquelles se forme le cristal (telles que pression, température, composition du liquide cristallogène, etc.), viennent à changer, les plans réticulaires qui limitent le cristal changent en général, et la forme extérieure peut éprouver des modifications considérables.

Or, ces causes extérieures sont les mêmes en tous les points du milieu dans lequel le cristal prend naissance. Supposons qu'elles donnent naissance à un certain plan réticulaire limite, dont le symbole est, d'après les conventions faites plus haut, représenté par (ghk). Si dans le cristal il y a un axe de symétrie ternaire par exemple, en faisant tourner le réseau de 120 degrés autour de cet axe le plan réticulaire (ghk) viendra en coïncidence avec un autre plan réticulaire $(g'h'k')$. Tout ce qu'on dit de l'un de ces plans peut être dit de l'autre, puisqu'il ne peuvent être distingués l'un de l'autre, avons-nous dit, que par la position arbitraire donnée au cristal. Les mêmes causes, quelles qu'elles soient, qui ont déterminé le plan (ghk) à figurer comme plan limite, détermineront aussi le plan $(g'h'k')$ à figurer comme plan limite.

Nous n'avons aucune notion sur la manière dont les circonstances extérieures influent sur le choix de tel ou tel plan réticulaire pour former la surface limite du cristal, mais nous arrivons à cette conclusion que, s'il y a dans le cristal un élément de symétrie, tous les plans réticulaires qui, en vertu de cette symétrie, doivent être considérés comme identiques entre eux et ne se distinguent les uns des autres que par la position actuelle du corps dans l'espace, devront en même temps faire partie de cette surface limite ou en être écartés en même temps. La présence de l'un d'entre eux entraînera forcément celle de tous les autres.

Cela revient à dire que le polyèdre qui limite extérieurement le cristal a les mêmes éléments de symétrie que l'édifice cristallin.

L'ensemble des plans dont la coexistence, dans un même cristal, est nécessaire, forme un certain polyèdre qu'on appelle une *forme simple*.

Classification des modes de symétrie distincts qui peuvent appartenir à un système réticulaire. — Systèmes cristallins. — Pour chercher tous les modes distincts de symétrie, dont peut jouir un édifice cristallin, nous commencerons par chercher tous les modes de symétrie qui peuvent appartenir à un système réticulaire. Il faut remarquer d'abord que ce système doit être supposé indéfini, en ce sens que nous ne nous occupons pas de la façon dont il peut être limité.

Il est clair aussi que toutes choses se répétant périodiquement et d'une manière identique en chaque nœud, il y a, en réalité, autant d'éléments de symétrie que de nœuds; mais on aura tous les éléments de symétrie réellement distincts en cherchant tous ceux qui existent autour d'un seul nœud.

Sans entrer dans la discussion approfondie de ce problème, ce qui nous mènerait trop loin, nous dirons qu'il résulte de cette discussion que les seuls modes de symétrie possibles pour un *système réticulaire* sont ceux qui sont définis par les caractères suivants.

1. *Système cubique ou terquaternaire.* — La maille du réseau peut être représentée par un cube (fig. 8). Il y a, passant par le centre :

1° Trois axes de symétrie quaternaires qui sont parallèles aux arêtes du cube ;

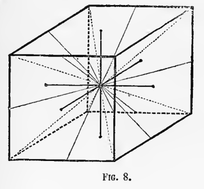


Fig. 8.

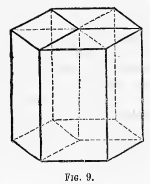


Fig. 9.

2° Quatre axes ternaires qui sont les diagonales du cube ;

3° Six axes binaires qui sont les droites joignant deux à deux les milieux des arêtes opposées ;

4° Trois plans de symétrie perpendiculaires respectivement aux axes quaternaires, c'est-à-dire parallèles aux faces ;

5° Six plans de symétrie respectivement perpendiculaires aux six axes binaires, et qui sont les plans diagonaux.

Il est commode de représenter les modes de symétrie en désignant un axe d'ordre n par L^n, un centre de symétrie par C, un plan de symétrie perpendiculaire à un axe L^n par P^n. Le symbole qui représentera la symétrie du système cubique sera alors :

$$3L^4,\ 4L^3,\ 6L^2,\ C,\ 3P^4,\ 6P^2.$$

2. *Système hexagonal ou sénaire.* — La maille est un prisme dont la base est un rhombe de 120 degrés. Trois prismes semblables assemblés, suivant l'arête du prisme qui aboutit à un angle obtus de rhombe, forment un prisme hexagonal régulier dont l'axe est un axe de symétrie sénaire (fig. 9).

Il y a six autres axes de symétrie binaires qui sont parallèles aux rayons et aux apothèmes de la section droite du prisme ; ces axes ne sont pas identiques entre eux, nous désignerons ceux qui sont parallèles aux rayons par L et les autres par L'. Il y a, en outre, sept plans de symétrie ; l'un (qu'on appelle le plan principal) est perpendiculaire à l'axe sénaire ou principal ; les six autres sont respectivement perpendiculaires aux six axes binaires. Le symbole de la symétrie est :

$$L^6,\ 3L^2,\ 3L'^2,\ C,\ P^6,\ 3P^2\ 3P'^2.$$

3. *Système rhomboédrique ou ternaire.* — La maille a toutes ses arêtes égales entre elles et tous ses angles dièdres égaux entre eux ou supplémen-

taires, c'est ce qu'on appelle un rhomboèdre, parce que toutes les faces en sont des rhombes et des rhombes égaux entre eux. Il y a, dans ce parallélipipède deux sommets A et A' (fig. 10), opposés par le centre, dont les angles sont égaux entre eux ; la droite AA' qui joint ces sommets est un axe *ternaire;* il est clair, en effet, qu'après une rotation de 120 degrés autour de AA' les trois arêtes AE qui aboutissent au sommet A, seront restituées, ce qui entraîne la restitution du parallélipipède.

Les angles solides E, E', qui ne sont pas situés sur l'axe ternaire, et qu'on appelle les angles latéraux, figurent une sorte d'hexagone en zigzag qui, lorsqu'on place l'axe ternaire vertical a ses arêtes alternativement montantes et descendantes. Si l'on joint deux à deux les milieux de deux de ces arêtes opposées, on obtient trois droites a_1a_4, a_2a_5, a_3a_6, qui font entre elles des angles égaux et dont les extrémités a_1, a_2, a_3, etc., figurent un hexagone régulier plan. Ces droites sont des axes de symétrie binaire du rhomboèdre. En effet a_1a_4 est parallèle à EE, qui est perpendiculaire sur AE', situé dans le même plan ; il est

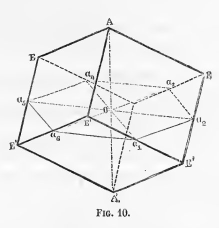


Fig. 10.

d'ailleurs perpendiculaire sur AA', donc il est perpendiculaire sur le plan AA'E', et par conséquent sur Ea_1E' qui est parallèle à ce plan. Donc une demi-révolution amènera A en A', E en E', ce qui implique la restitution du rhomboèdre.

Les plans tels que EAA' qui passent par l'axe ternaire et les arêtes culminantes sont perpendiculaires aux axes binaires et sont des plans de symétrie. Le symbole de la symétrie du système est :

$$L^3, 3L^2, C, 3P^2.$$

4° *Système quaternaire ou quadratique.* — La maille est un prisme droit à base carrée. L'axe du prisme est un axe de symétrie quaternaire; c'est l'axe principal. Il y a quatre axes binaires qui sont les rayons et les apothèmes de la section droite. Il y a un plan de symétrie principal perpendiculaire à l'axe principal, et trois axes de symétrie passant par l'axe quaternaire, faisant entre eux des angles de 45 degrés et respectivement perpendiculaires sur les axes binaires. Les axes binaires dirigés suivant les apothèmes de la section droite

ne jouent pas le même rôle que ceux qui sont dirigés suivant les rayons; on désignera les premiers par L, les seconds par L′, et le symbole de la symétrie du système est :

$$L^4,\ 2L^2,\ 2L'^2,\ C,\ P^4,\ 2P^2,\ 2P'^2.$$

5° *Système terbinaire ou orthorhombique.* — La maille est un prisme droit à base rectangle ou à base rhombe. Si l'on admet que la maille est un prisme droit à base rectangle, l'axe du prisme et les deux droites parallèles aux côtés de la base sont des axes binaires; les plans parallèles aux faces sont des plans de symétrie. Si la maille est un prisme droit à base rhombe, il y a encore trois axes binaires rectangulaires entre eux, mais ils sont dirigés, l'un suivant l'axe du prisme, les deux autres parallèlement aux diagonales de la base rhombe. Des plans de symétrie, toujours respectivement perpendiculaires aux axes binaires, l'un est parallèle à la base, les deux autres coïncident avec les plans diagonaux du prisme menés par l'axe. Chacun des trois axes de symétrie joue un rôle différent. Le symbole de la symétrie est donc :

$$L^2,\ L'^2,\ L''^2,\ C,\ P^2,\ P'^2,\ P''^2.$$

6° *Système binaire ou clinorhombique.* — La maille est un prisme droit à base parallélogrammique, ou un prisme oblique à base rhombe dans lequel une des diagonales du rhombe est perpendiculaire sur les deux arêtes parallèles du prisme auxquelles elle aboutit.

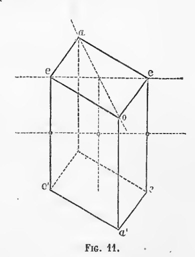


Fig. 11.

Dans le premier cas, il y a un axe binaire qui est l'axe du prisme, et un plan de symétrie parallèle à la base.

Dans le second cas, si on place les arêtes du prisme verticales, il y aura une arête du rhombe de la base, *ee′* (fig. 11), qui sera horizontale, et une autre *ao* qui sera inclinée. La parallèle à *ee′* menée par le centre est un axe binaire;

le plan diagonal *aoa'* passant par la diagonale inclinée est un plan de symétrie. Le symbole de la symétrie est :

$$L^2, C, P^2.$$

7° enfin. *Système asymétrique ou anorthique, ou triclinique.* — La maille est un parallélipipède oblique quelconque; il n'y a plus d'autre élément de symétrie qu'un centre. Le symbole de la symétrie est :

$$0L, C, 0P.$$

Influence de la symétrie de la molécule. — Holoédrie. — Mériédrie. — Supposons qu'on range tous les systèmes cristallins dans l'ordre où nous venons de les énumérer, c'est-à-dire dans l'ordre de symétrie décroissante. Supposons en outre que le réseau d'une certaine substance ait la symétrie d'un de ces systèmes. Il peut arriver que la molécule possède tous les éléments de symétrie du réseau, et dans ce cas l'édifice cristallin lui-même possède la symétrie du système considéré.

Toute forme simple (et l'on sait qu'une forme simple est l'ensemble des faces du polyèdre extérieur dont la coexistence est nécessaire) possède cette même symétrie. On donne au cristal qui réalise cette condition le nom de cristal *holoédrique;* une forme simple est alors une forme holoédrique.

Supposons au contraire que, dans la molécule, certains éléments de symétrie du réseau font défaut. L'édifice cristallin ne possède que les éléments de symétrie communs au réseau et à la molécule; il a donc une symétrie moindre que celle du réseau, et la coexistence de certaines faces qui était nécessaire dans le premier cas ne le sera plus dans celui-ci. A une face donnée correspondra donc une forme simple qui ne contiendra plus qu'une partie des faces que comprenait la forme simple holoédrique. On dit alors que le cristal et la forme simple sont *mériédriques* (de μέρος, partie).

Cette diminution du nombre des faces de la forme simple est soumise du reste à des lois peu compliquées. En effet si c'est le centre de symétrie qui est supprimé dans l'édifice, des deux faces opposés par le centre, la forme simple n'en prendra qu'une; la réduction des faces est alors de moitié; on dit que le cristal est *hémiédrique.* Il en est de même si c'est un plan de symétrie ou un axe de symétrie binaire qu'on supprime.

La suppression d'un second plan de symétrie ou d'un second axe binaire (si elle n'est pas géométriquement commandée par la première) réduirait encore de moitié le nombre des faces de la forme simple qui serait *tétartoédrique*, etc. On peut d'ailleurs se borner à examiner le cas de la suppression des axes binaires, car il est aisé de voir, en parcourant la liste précédente des systèmes cristallins et de leurs éléments de symétrie, qu'un cristal qui possède tous les axes binaires d'un réseau possède en même temps tous les autres.

La mériédrie réduit donc toujours à $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$, etc., le nombre des faces de la forme simple. Le cas de l'hémiédrie est assez fréquent; celui de la tétartoédrie est très rare : les autres cas ne se présentent pas dans la nature.

Pour prendre un exemple simple, supposons un cristal possédant la symétrie cubique ; le cube sera une forme simple holoédrique, car une face quelconque perpendiculaire à un axe quaternaire entraîne la coexistence des deux autres faces perpendiculaires aux deux autres axes quaternaires ; l'existence du centre de symétrie rend nécessaire la présence des faces opposées par le centre. Supposons qu'un plan cristallin se produise sur un des angles du cube, perpendiculairement à la diagonale du cube qui aboutit à cet angle ; il se produira un plan semblable sur l'angle qui est situé à l'extrémité de la même diagonale ; les autres angles, qui jouent sur le cube le même rôle et qui ne peuvent être distingués essentiellement les uns des autres, porteront les mêmes modifications. Il y aura donc ainsi huit plans dont la coexistence est nécessaire. Ces plans, prolongés jusqu'à leurs intersections mutuelles, formeront un *octaèdre* régulier, qui est ainsi une forme simple holoédrique.

Supposons maintenant que, le réseau du cristal possédant encore la symétrie cubique, la molécule ne possède plus de centre, les axes quaternaires devenant en même temps de simples axes binaires. Le cube sera encore une forme simple, car les faces opposées viennent en coïncidence par une rotation de 180°

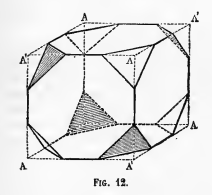


FIG. 12.


FIG. 12 *bis*.

autour d'un des axes parallèles à ces faces, axes qui sont restés binaires. Mais les angles du cube situés aux extrémités d'une même diagonale ne seront plus nécessairement modifiés en même temps ; il en sera de même des deux angles du cube appartenant à la même face et venant en coïncidence par une rotation de 90 degrés autour de l'axe normal à cette face. Au contraire les angles qui viennent en coïncidence entre eux par une rotation de 180 degrés autour de cet axe, c'est-à-dire ceux qui sont aux deux extrémités de la diagonale d'une face, seront modifiés à la fois. Il y a donc la moitié des faces modifiantes supprimées. Dans la figure 12 les angles A du cube sont tous modifiés à la fois ; les angles A′ sont aussi tous modifiés à la fois ; mais les angles A peuvent être modifiés sans que les angles A′ le soient, et inversement.

Si l'on prolonge les faces qui modifient les angles A, de manière à faire disparaître les faces du cube, on obtient un *tétraèdre régulier*.

Les faces qui modifient les angles A′ donneraient, par leur prolongement, un autre tétraèdre. Les deux tétraèdres qui, par leur réunion donneraient

l'octaèdre holoédrique, sont appelés des formes hémiédriques l'une *conjuguée* de l'autre.

Il faut remarquer d'ailleurs que si les sommets du cube A′ ne sont pas *nécessairement* modifiés de la même façon que les sommets A, cela ne veut pas dire qu'ils ne pourront *jamais* être modifiés de la même façon. Il est clair que les faces perpendiculaires aux diagonales respectives et menées en A, A′, sont des plans réticulaires de l'édifice cristallin et sont, comme telles, des faces dont la production est possible. Mais celles qui peuvent modifier les angles A′ ne sauraient être assimilées à celles qui peuvent modifier les angles A; et cette différence profonde entre les unes et les autres se manifestera en général, lorsque ces faces existeront à la fois, par des dissemblances physiques observables. C'est ainsi que les quatre faces A ayant un développement sensensiblement égal entre elles, les quatre faces A′ seront aussi à peu près égales entre elles, mais auront un développement très différent de celui des faces A, comme cela a lieu dans la figure 12 *bis*. Il ne faut pas confondre cet accroissement, régulièrement inégal, des faces dont l'ensemble compose une forme holoédrique, avec les irrégularités de développement que produisent les inégalités des circonstances extérieures qui président à la cristallisation. C'est ainsi que, dans un cristal ayant la forme d'un cube modifié par l'octaèdre, tel que celui de la figure, il pourra arriver que l'une des faces de l'octaèdre, tournée vers le haut du vase dans lequel le liquide s'accroît, se développe beaucoup plus que celles qui sont tournées du côté du fond du vase. De semblables anomalies dans l'accroissement des faces se distingueront toujours, par leur irrégularité même, des anomalies régulièrement alternées qui caractérisent l'hémiédrie.

L'inégalité de l'accroissement n'est pas d'ailleurs la seule particularité physique qui peut distinguer les unes des autres les faces de deux formes hémiédriques conjuguées. Il arrive souvent que les unes portent certains accidents, certaines stries qui ne se rencontrent pas dans les autres; que les unes ont un éclat vif quand les autres sont ternes, etc.

Lorsqu'il s'agit de déterminer la symétrie du polyèdre extérieur, il faudra donc se rappeler que des faces appartenant à la même forme simple, non seulement doivent avoir des relations mutuelles de position géométriquement déterminées, mais encore doivent être identiques dans leurs propriétés physiques.

Classification des différents modes d'hémiédrie. — On peut distinguer dans l'hémiédrie plusieurs cas distincts.

Il peut se faire que le centre soit supprimé, les axes du réseau restant ceux de l'édifice cristallin; on dit alors que l'hémiédrie est *holoaxe*. Dans ce cas, une forme simple hémiédrique a pour symétrique, par rapport au centre de symétrie supprimé, la forme hémiédrique conjuguée, puisque celle-ci est composée de toutes les faces de la forme holoédrique opposées par le centre à celles de la première forme hémiédrique. Une forme hémiédrique a donc pour conjuguée son image dans un miroir. Mais on sait que cette image peut être ou n'être pas superposable à l'objet. Il est facile de voir que dans le cas de l'hémiédrie holoaxe les deux formes hémiédriques conjuguées ne sont pas en général superposables entre elles.

Prenons en effet le polyèdre holoédrique formé de la combinaison des deux formes hémiédriques conjuguées. Supposons ces deux formes superposables; on pourra amener cette superposition par une certaine rotation d'une des formes autour d'une certaine droite. Cette droite sera un axe de symétrie, car la superposition des plans réticulaires qui composent les faces des deux formes conjuguées entraîne la restitution du réseau. Or on a supposé que *tous* les axes de symétrie du réseau existaient dans l'édifice cristallin et se retrouvaient par conséquent dans chaque forme hémiédrique. Toute rotation d'une de ces formes autour d'un axe de symétrie du réseau ramène donc cette forme en coïncidence avec elle-même et non avec la conjuguée. Il est donc impossible d'admettre que ces deux formes sont superposables, au moins en général.

Par contre, tont autre mode d'hémiédrie conduira à des formes conjuguées superposables. Il manque en effet toujours à ce mode au moins un des axes de symétrie du réseau. Une rotation autour de cet axe restituerait la forme holoédrique. Les faces d'une des formes hémiédriques sont donc en coïncidence, après cette rotation, avec des faces qui ne peuvent être que celles de la forme hémiédrique conjuguée; donc, etc.

D'ailleurs, dans ce système d'hémiédrie non holoaxe, on peut distinguer le cas où le centre subsiste, c'est celui de la *parahémiédrie*, et celui où le centre est supprimé, qui constitue l'*antihémiédrie.*

On voit sans peine de quelle importance est, pour toutes les études physiques et chimiques, l'observation attentive de la symétrie des cristaux. C'est en effet la seule voie par laquelle on puisse acquérir quelque idée non seulement de la manière dont les molécules sont distribuées dans l'intérieur du cristal, mais même de la structure, bien plus mystérieuse encore, de la molécule cristallographique. Les notions que l'on acquerra ainsi ne seront sans doute pas complètes, mais elles seront entièrement rigoureuses et exemptes de toute hypothèse. Il est vrai que la molécule cristallographique peut différer de la molécule chimique, et que l'on ne peut pas conclure avec certitude de la symétrie de l'une à celle de l'autre.

Systèmes cristallins. — Supposons que le réseau d'un certain cristal appartient à un des sept modes de symétrie distincts que nous avons énumérés plus haut; supposons en outre qu'on diminue graduellement la symétrie, en supprimant soit le centre de symétrie, soit un ou plusieurs axes de symétrie, soit un ou plusieurs plans de symétrie, tout en satisfaisant, bien entendu, aux lois géométriques qui rendent, dans certains cas, la présence simultanée de certains éléments de symétrie incompatible ou nécessaire. On arrivera ainsi à constituer un certain nombre de modes nouveaux de symétrie. Les uns seront identiques avec ceux qui caractérisent les systèmes cristallins de symétrie inférieure, ou avec ceux que l'on peut obtenir par la réduction du nombre des éléments de symétrie qui caractérisent chacun de ces systèmes. Enfin les autres modes ne seront compris dans aucune de ces deux catégories. Les cristaux qui possèdent ces derniers modes de symétrie sont dits appartenir au même *sys-*

tème cristallin que celui qui est caractérisé par le mode de symétrie du réseau duquel on est parti. Ce dernier mode est le *mode holoédrique* du système ; les autres en sont les *modes mériédriques*.

Supposons, par exemple, que l'on parte du mode de symétrie du réseau caractéristique du système orthorhombique, et dont le symbole est

$$L^2\ L'^2\ L''^2\ C\ P\ P'\ P''.$$

On peut supprimer le centre de symétrie C, en conservant les axes : c'est le mode d'*hémiédrie holoaxe*.

On peut supprimer un des axes de symétrie binaire L''^2, et l'on démontre alors qu'un autre axe binaire L'^2, par exemple, est supprimé ; il ne reste donc qu'un axe L^2. On peut en même temps ou conserver ou supprimer C. Si on le conserve, on démontre qu'il ne peut exister qu'un seul plan de symétrie P^2 perpendiculaire à L^2. Le symbole de la symétrie est alors :

$$L^2\ C\ P.$$

Mais c'est précisément le symbole qui caractérise le système binaire ; nous devons donc repousser cette hypothèse.

Si l'on supprime C, on démontre qu'il ne peut plus subsister que deux plans de symétrie P′ et P″ perpendiculaires aux deux axes supprimés ou déficients. Le symbole de la symétrie est donc :

$$L^2\ 0C\ P',\ P''.$$

On pourrait aussi supprimer un des plans de symétrie subsistants, P′ par exemple, ce qui forcerait à supprimer le second P″. On aurait un mode tétartoédrique caractérisé par le symbole

$$L^2\ 0C\ 0P;$$

mais ce symbole peut être considéré comme une simple hémiédrie du système binaire déterminée par la suppression du plan de symétrie.

On pourrait encore supprimer tous les axes binaires ; il y aurait alors deux cas à examiner, celui où l'on supprime le centre, celui où on le conserve. Si l'on conserve le centre on démontre qu'il ne peut plus exister de plans de symétrie et le symbole est

$$0L^2\ 0C'P,$$

qui est celui du système asymétrique. Si l'on supprime le centre, on démontre qu'on ne peut plus avoir qu'un seul plan de symétrie, P par exemple. Le symbole

$$0L^2\ 0C\ P$$

caractérise une hémiédrie du système binaire déterminée par la suppression de l'axe binaire qui entraîne celle du centre.

Enfin on peut supprimer le centre C dans l'avant-dernier cas, ou le plan P dans le dernier ; ce qui conduit au même mode caractérisé par l'absence de toute symétrie et par le symbole

$$0L^2\ 0C\ 0P,$$

c'est une hémiédrie du système asymétrique.

En résumé, on voit que le système terbinaire comprend trois modes différents de symétrie caractérisés par les symboles suivants :

1° $L^2\ L'^2\ L''^2\ C\ P\ P'\ P''$, mode holoédrique;
2° $L^2\ L'^2\ L''^2\ 0C\ 0P$, mode hémiédrique holoaxe.
3° $L^2\ 0L'^2\ 0L''^2\ 0C\ 0P\ P'\ P''$, mode antihémiédrique.

Nous nous sommes peut-être un peu attardé sur les principes qui servent de base à la science cristallographique, mais nous avons pensé qu'aux savants qui ne font pas des recherches cristallographiques leur étude habituelle, mais qui, comme les chimistes, ont souvent occasion de faire usage des données obtenues par ces recherches, il importe surtout d'être bien fixé sur le sens physique et en quelque sorte objectif, qu'il convient de leur attribuer. Il est surtout important de constater que lorsque les cristallographes parlent de réseau cristallin, de molécules, de symétrie des molécules, leur langage ne s'applique point à des conceptions hypothétiques et subjectives de l'esprit, mais à des objets dont la réalité est incontestable.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES DIVERS SYSTÈMES CRISTALLINS

Nous avons défini avec soin ce que nous entendions par système cristallin et nous avons vu qu'un semblable système comprend tous les cristaux dans lesquels le *réseau* a le même mode de symétrie. Les cristaux appartenant à un même système se diviseront en cristaux holoédriques et mériédriques. Tous les cristaux appartenant au même mode mériédrique d'une même substance cristalline, présenteront donc, malgré leurs différences, ce caractère commun que leurs polyèdres cristallins posséderont le même mode de symétrie. Pour tous, les faces des formes simples possibles, seront, sinon inclinées les unes sur les autres de la même façon, du moins en même nombre et groupées d'une manière identique. Il importe donc d'étudier, pour chaque système cristallin et pour chaque cas de mériédrie de chaque système cristallin, la nature des formes simples compatibles avec la symétrie. C'est l'étude que nous allons entreprendre.

I. — Système cubique.

La maille est un cube. Pour étudier toutes les formes simples qui peuvent se présenter dans le mode holoédrique, il est commode de suivre la marche suivante qui a été celle d'Haüy, l'illustre inventeur des lois de la cristallographie.

Les faces cristallines des diverses formes simples interceptent, ainsi que nous l'avons dit, sur les diverses arêtes de la maille, ou ce qui revient au même, de la forme primitive finie semblable à la maille, des *longueurs numériques* représentées par des nombres entiers simples. Ces faces coupent trois arêtes de la forme primitive et elles se placent alors sur un des angles de cette forme qu'elles modifient; ou bien elles ne coupent que deux arêtes et sont parallèles à la troisième, venant remplacer, ou, comme on dit, *modifier* cette dernière arête. Les faces de la forme primitive *modifient* donc les angles ou les arêtes de la forme primitive, c'est-à-dire les éléments de cette forme, pour employer l'expression consacrée.

Or la symétrie du réseau peut être représentée de la manière suivante. Il y a dans la forme primitive huit angles et douze arêtes. Parmi ces éléments divers, les uns sont identiques entre eux, c'est-à-dire qu'en vertu de la symétrie propre du réseau, ils ne peuvent être distingués les uns des autres que par la

position accidentelle du cristal; nous désignerons ces éléments identiques par des lettres identiques, et, inversement, les éléments non identiques recevront des lettres différentes. On convient d'attribuer des voyelles aux angles et des consonnes aux arêtes.

Cela posé, il est clair que les lois de la symétrie holoédrique peuvent se traduire ainsi, en supposant les faces des formes simples placées sur la forme primitive : *Les faces d'une même forme simple doivent être en tel nombre et tellement placées que les éléments identiques ou de même nom de la forme simple soient modifiés tous de la même façon.*

Formes simples holoédriques. — Dans le cube, tous les angles sont égaux, nous les appellerons a ; toutes les arêtes sont égales, nous les appellerons b ; toutes les faces sont égales, nous les appellerons p.

Soit un plan quelconque modifiant un angle a ; il intercepte sur les trois arêtes b_x, b_y, b_z, (fig. 13) des longueurs représentées respectivement par gb_x,

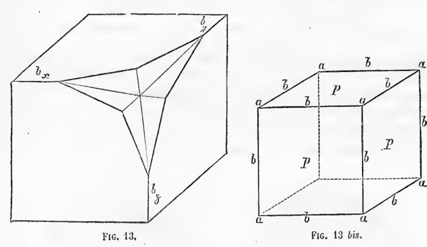


Fig. 13. Fig. 13 *bis*.

hb_y, kb_z. L'ensemble des plans qui composent la forme simple dont celui-ci fait partie doit atteindre de la même façon les trois arêtes b_x, b_y, b_z, identiques entre elles. Un plan qui intercepte sur chacune d'elles une longueur numérique égale à l'un des trois nombres g, h, k, appartient donc à la forme simple. Il y a ainsi, sur l'angle a, autant de plans appartenant à la forme simple qu'il y a de manières d'écrire, à la suite l'un de l'autre, les nombres g, h, k. Il y en a six, car on peut mettre successivement au premier rang l'un des trois nombres et, dans chaque combinaison ainsi obtenue, inverser l'ordre des deux derniers.

Il y a donc, dans le cas général, six faces sur chaque angle, et, comme il y a huit angles, la forme simple la plus générale a quarante-huit faces en tout; c'est l'*hexoctaèdre* représenté en combinaison avec le cube dans la figure 14, et isolé dans la figure 15.

Pour donner un nom à cette forme simple et la désigner par un symbole, on

peut, avec Haüy et Lévy, écrire les trois lettres b qui désignent les trois arêtes tronquées par une face, l'une à la suite de l'autre, et mettre en exposants respectifs les nombres g, h, k, qui indiqueront les longueurs numériques respectives interceptées par la face considérée sur chacune des arêtes. Le symbole est ainsi $b^g \; b^h \; b^k$. Si l'on désigne par p, q, r les inverses des trois nombres g, h, k, on sait que p, q, r sont les *caractéristiques* de l'une des faces

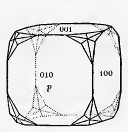


Fig. 14. — Hexoctaèdre modifiant les angles (1).

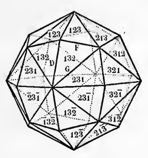


Fig. 15. — Hexoctaèdre $b^1 \; b^{1/2} \; b^{1/3}$.

dont le symbole, dans la notation exposée plus haut, serait (pqr). On peut désigner la forme simple par le symbole d'une de ses faces; seulement alors pour éviter la confusion on entourera les caractéristiques du signe $\{ \; \}$. Dans la notation à caractéristiques, qu'on désigne souvent sous le nom du savant cristallographe Miller, l'hexoctaèdre aura donc pour symbole $\{pqr\}$, Comme les caractéristiques figurent à chaque instant dans les calculs, et non pas

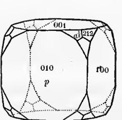


Fig. 16. — Trioctaèdre modifiant les angles du cube.

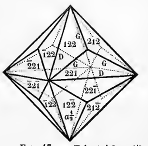


Fig. 17. — Trioctaèdre $a^{1/2}$.

leurs inverses, on transforme souvent les notations Lévy en remplaçant respectivement g, h, k par $\frac{1}{p}$, $\frac{1}{q}$, $\frac{1}{r}$, et écrivant ainsi $b^{\frac{1}{p}}b^{\frac{1}{q}}b^{\frac{1}{r}}$ ou $b^{1/p}b^{1/q}b^{1/r}$.

Lorsque deux des longueurs numériques sont égales, le nombre des permutations distinctes de g, h, k et par conséquent le nombre des faces de la forme simple se réduit de moitié; on a un trioctaèdre (fig. 16 et 17) lorsque la longueur

(1) Cette figure, comme la plus grande partie de celles qui suivent, porte des chiffres que le lecteur pourra laisser de côté. Ils se rapportent au système de notation des faces qui est indiqué au chapitre I.

numérique qui se répète deux fois est plus petite que la troisième ; un *trapézoèdre* ou *icositétraèdre* (fig. 18 et 19) dans le cas inverse. Pour désigner ces formes symétriques, on emploie un mode de notation qui s'applique à tous les autres systèmes : on écrit la lettre a, qui indique que les plans de la forme sont placés sur les angles a, et l'on écrit comme exposant le rapport des longueurs numériques, en mettant au numérateur celle de ces longueurs qui se répète deux fois, ou, ce qui revient au

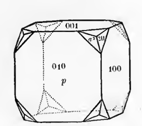


Fig. 18. — Trapézoèdre modifiant les angles du cube.

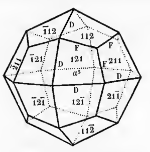


Fig. 19. — Trapézoèdre a^2.

même, le dénominateur de la longueur numérique qui est seule de son espèce. C'est ainsi que $a^{1/2}$ est un trioctaèdre, a^2 est un trapézoèdre.

Si les trois longueurs numériques deviennent égales, la forme se réduit à l'*octaèdre* a (fig. 20 et 21).

Les faces de la forme simple pourront être placées sur les arêtes. Dans le cas général, un plan parallèle à une arête intercepte sur les deux arêtes qui aboutissent à celle-là des longueurs numériques m et n ; il faut inverser les deux nombres m et n pour modifier de la même façon ces deux arêtes, ce qui

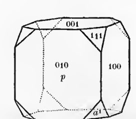


Fig. 20. — Octaèdre a^1 modifiant les angles du cube.

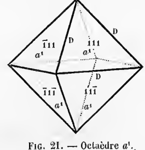


Fig. 21. — Octaèdre a^1.

remplace l'arête par une sorte de biseau. Chacune des douze arêtes est remplacée par un biseau semblable ; ce qui donne un solide à vingt-quatre faces nommé *hexatétraèdre* (fig. 22 et 23). On peut se le représenter comme un cube dont chaque face serait remplacée par une pyramide quadrangulaire. On désigne cette forme en écrivant la lettre b qui indique que les faces sont placées sur les arêtes b, et ajoutant comme exposant le rapport des longueurs numériques $\frac{m}{n}$. Il est indifférent de mettre m ou n au numérateur ; on convient, pour fixer les

idées, d'y mettre toujours la plus grande longueur. La figure 23 représente l'hexatétraèdre b^2.

Lorsque $m = n$, le nombre des faces se réduit à douze ; chacune des faces est placée symétriquement ou, suivant l'expression consacrée, tangentiellement sur une arête. Chaque face est un rhombe perpendiculaire en son milieu sur un axe binaire. Il y a huit pointements à trois faces qui sont placés sur les axes

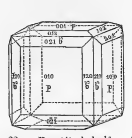


Fig. 22. — Hexatétraèrde b^2 modifiant les arêtes du cube.

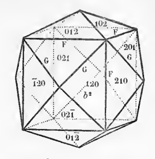


Fig. 23. — Hexatétraèdre b^2.

ternaires, six pointements à quatre faces placés sur les axes quaternaires. Si l'on place le polyèdre de manière qu'un axe ternaire soit vertical, il paraît formé de deux pointements ternaires en haut et en bas, et latéralement d'un prisme hexagonal régulier. Cette forme, qui est le *dodécaèdre rhomboïdal*, est représentée fig. 24 et 25. Elle est notée b^1.

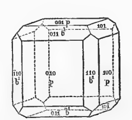


Fig. 24. — Dodécaèdre rhomboïdal modifiant les arêtes du cube.

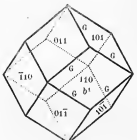


Fig. 25. — Dodécaèdre rhomboïdal b^1.

Formes hémiédriques. Cas distincts d'hémiédrie. — On démontre que tous les modes de mériédrie de système cubique conservent les quatre axes ternaires placés les uns par rapport aux autres comme les diagonales du cube. On en déduit qu'il y a quatre modes de mériédrie, le mode *holoaxe* dont nous ne nous occuperons pas parce qu'il n'a jamais été rencontré dans les cristaux ; le mode *parahémiédrique*, le mode *antihémiédrique* et le mode *tétartoédrique*.

Dans la **parahémiédrie**, le symbole de la symétrie est :

$$3\Lambda^2\ 4L^3\ 0L'^2\ C\ 3\Pi\ 0P,$$

en désignant par Λ les axes qui sont quaternaires dans les formes holoédriques, et qui ne sont plus ici que binaires.

L'hexoctaèdre devient un solide à douze faces représenté figure 26. Les trapézoèdres, les trioctaèdres, les octaèdres, le cube et le dodécaèdre rhomboïdal ne sont pas soumis à ce mode d'hémiédrie. En effet, toutes ces formes donnent des pointements à trois faces sur les axes ternaires, ou des faces perpendiculaires à ces axes. Les axes ternaires étant conservés, si une face se présente modifiant un angle du cube, les trois faces modifiantes de la forme holoédrique

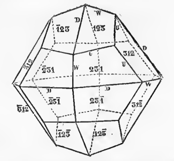


Fig. 26. — Para-hémi-hexoctaèdre.

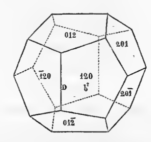


Fig. 27. — Para-hémi-hexatétraèdre ou *dodécaèdre pentagonal.*

doivent exister en même temps. Comme d'ailleurs le centre subsiste, il faut que les deux angles situés à l'extrémité de la même diagonale soient modifiés de la même façon. On en conclut aisément que les huit angles sont modifiés comme dans la forme holoédrique. Pour ces formes simples, on peut dire que les deux formes conjuguées sont identiques entre elles et se confondent ainsi avec la forme holoédrique.

Les hexoctaèdres et les hexatétraèdres $b^{\frac{m}{n}}$ sont ainsi seuls atteints par la parahémiédrie. Ces derniers donnent des formes à douze faces nommées

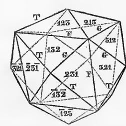


Fig. 28. — Anti-hémi-hexoctaèdre.

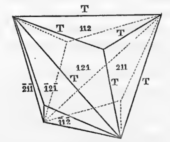


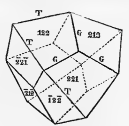
Fig. 29. — Anti-hémi-trapézoèdre.

dodécaèdres pentagonaux, parce que les faces sont des pentagones non réguliers (fig. 27).

Pour l'**antihémiédrie** le symbole de la symétrie est :

$$3A^2\ 4L^3\ 0L^2\ 0C\ 0\Pi\ 6P.$$

Si l'on prend les quatre angles du cube disposés autour d'un même carré, ils sont modifiés de deux en deux; des deux angles opposés par le centre, un seul est modifié. L'hémiédrie ne s'applique pas aux modifications placées sur les arêtes, qui donnent les hexatétraèdres, le dodécaèdre rhomboïdal et le cube, car l'hémiédrie, dans ces formes, ne peut laisser subsister les modifications d'un angle sans laisser aussi subsister celles d'un angle adjacent.



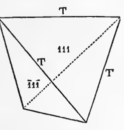



FIG. 30. — Anti-hémi-trioctaèdre.

FIG. 31. — Anti-hémi-octaèdre ou *tétarèdre.*

Les hexoctaèdres prennent la forme représentée figure 28. Les trapézoèdres prennent la forme de la figure 29; on peut la définir en l'assimilant à celle de tétraèdres dans lesquels les faces seraient remplacées par des pyramides triangulaires. Les trioctaèdres donnent des formes dont la figure 30 donne une idée. Enfin l'octaèdre devient un tétraèdre régulier (fig. 31).

On arrive à la symétrie qui caractérise la **tétartoédrie**, en supprimant le centre de la parahémiédrie ou les plans de symétrie de l'antihémiédrie. Le symbole est :

$$3\,\text{A}^2\;4\text{L}^3\;0\text{C}\;0\Pi\;0\text{P}.$$

On peut regarder ce mode de symétrie comme une *hémiédrie holoaxe* de la parahémiédrie ou de l'antihémiédrie. Les deux formes conjuguées de la tétartoédrie qui, par leur réunion, donneraient une forme parahémiédrique ou antihémiédrique ne sont donc pas superposables entre elles. Ces deux formes sont ainsi essentiellement distinctes l'une de l'autre, et dans les cristaux tétartoédriques du système cubique on peut distinguer des formes droites et des formes gauches.

Le cube et le dodécaèdre rhomboïdal ne sont pas plus atteints par ce mode de mériédrie que par les autres. Certaines formes hémiédriques, telles que les tétraèdres, les hémitrapézoèdres et les hémitrioctaèdres seront aussi des formes tétartoédriques, car on ne saurait diminuer le nombre de leurs faces de moitié en conservant les axes ternaires et maintenant les axes quaternaires comme binaires. Les dodécaèdres pentagonaux sont dans le même cas. Les cristaux tétartoédriques seront donc les seuls dans lesquels on pourra rencontrer à la fois des formes holoédriques comme le cube, des formes parahémiédriques comme le dodécaèdre pentagonal, et des formes antihémiédriques comme le tétraèdre. C'est précisément le mélange de formes que Marbach a reconnu dans le chlorate de soude. Il en a conclu que les cristaux de ce sel peuvent donner deux formes non superposables, l'une gauche, l'autre droite.

Les figures 32 et 33 représentent deux cristaux de chlorate de soude, l'un gauche l'autre droit.

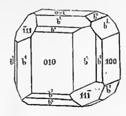


Fig. 32. — Cristal *droit* de chlorate de soude.

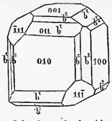


Fig. 33. — Cristal *gauche* de chlorate de soude.

II. — Système sénaire ou hexagonal.

Formes simples holoédriques. — On peut prendre pour forme primitive un prisme hexagonal régulier, qu'il est permis de considérer comme formé par la juxtaposition de trois prismes rhombiques de 120 degrés, c'est-à-dire de trois mailles du système réticulaire.

Les angles de cette forme primitive sont tous identiques entre eux et désignés par la lettre a (fig. 34); les arêtes horizontales de la base sont toutes

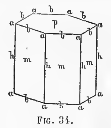


Fig. 34.

identiques entre elles et nommées b; les autres, verticales, sont nommées h.

Une face quelconque placée sur un angle intercepte sur les deux arêtes horizontales b qui y aboutissent, des longueurs numériques $\frac{1}{p}$ et $\frac{1}{q}$, et sur l'arête verticale une longueur numérique $\frac{1}{s}$. Il faudra inverser $\frac{1}{p}$ et $\frac{1}{q}$ entre les deux autres arêtes b, ce qui donnera sur chaque angle une sorte de biseau incliné. La même chose se répétera pour les douze angles (fig. 35). Les 24 plans de la forme simple, qui porte le nom de *didodécaèdre*, donnent lorsqu'ils, sont suffisamment prolongés, une sorte de double pyramide à douze faces représentée figure 36. La forme est notée $b^{\frac{1}{p}} b^{\frac{1}{q}} b^{\frac{1}{s}}$. La notation à caractéristiques se complique un peu ici, pour arriver à rendre les symboles plus symétriques. Je renverrai sur ce point aux traités de cristallographie.

Si $q = s$, la forme n'est pas modifiée, mais la notation peut être simplifiée

on l'écrit $a_{\frac{p}{s}}$, en plaçant le rapport en indice, et non plus en exposant; le numérateur du rapport est toujours la longueur numérique qui se répète deux fois.

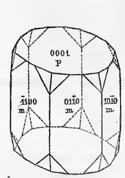


Fig. 35. — Didodécaèdre modifiant les angles du prisme hexagonal m.

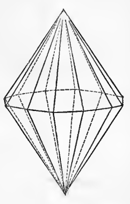


Fig. 36. — Didodécaèdre.

Lorsque $p = q$, le biseau incliné placé sur chaque angle se réduit à un plan placé symétriquement sur cet angle. La forme se réduit à douze faces figurant une double pyramide à six faces (fig. 37 et 38) ; chaque face est un triangle isocèle;

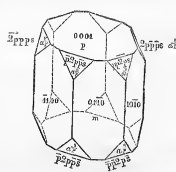


Fig. 37. — Isoscéloèdre $a^{\frac{s}{p}}$ modifiant les angles du prisme hexagonal m.

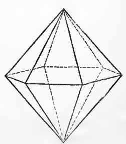


Fig. 38. — Isoscéloèdre.

de là le nom d'isoscéloèdre, donné à la forme qui est notée $a^{\frac{s}{p}}$, le numérateur de l'exposant de a étant toujours la longueur numérique qui se répète deux fois.

Si la face de la forme simple est placée sur une arête horizontale, il n'y a plus qu'un plan sur chaque arête; la forme qui a douze faces, est notée $b^{\frac{s}{p}}$; la longueur numérique placée au numérateur se rapportant toujours à l'arête horizontale. La forme est encore un isoscéloèdre (fig. 39). Mais dans les isoscéloèdres $a^{\frac{s}{p}}$, les plans diagonaux sont perpendiculaires aux

faces du prisme, tandis que dans les isoscéloèdres $b^{\frac{s}{p}}$ ces plans diagonaux se confondent avec ceux du prisme primitif. Les premiers sont les isoscéloèdres de seconde espèce, les seconds sont les isoscéloèdres de première espèce.

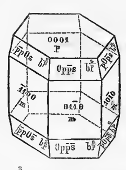


Fig. 39. — Isoscèloèdre $b^{\frac{3}{p}}$ modifiant les arêtes du prisme hexagonal *m*.

Enfin les faces peuvent être placées sur les arêtes verticales. Une face placée sur une arête *h* et interceptant sur les arêtes horizontales qui aboutissent à celle-ci des longueurs numériques *p* et *q*, en appelle une autre dans laquelle ces longueurs sont inversées; de là production d'un biseau vertical remplaçant chaque arête *h*; ce qui donne lieu à un prisme dodécaèdre (fig. 40) dont le symbole est $h^{\frac{p}{q}}$. On convient arbitrairement de prendre toujours $\frac{p}{q} > 1$. Lorsque $p=q$, les deux plans du biseau se réduisent à un seul placé symétriquement, ou tansgentiellement sur l'arête *h*. La forme qui est alors notée h^1 est un prisme hexa-

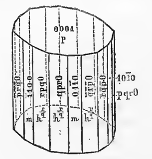


Fig. 40. — Prisme dodécaèdre $h^{\frac{p}{q}}$ modifiant les arêtes verticales du prisme hexagonal *m*.

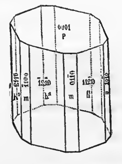


Fig. 41. — Prisme de deuxième espèce h^1 tangent sur les arêtes verticales du prisme hexagonal *m*.

gonal régulier dont les plans diagonaux sont perpendiculaires aux faces du prisme primitif que l'on appelle prisme de première espèce et qu'on note *m*. Le prisme h^1 (fig. 40) est le prisme de deuxième espèce. Il faut remarquer que les isoscéloèdres de deuxième espèce sont placés sur les prismes hexago-

naux de deuxième espèce, comme les isoscéloèdres de première espèce sur les prismes de première, et inversement.

Formes mériédriques. — Quant aux formes mériédriques, sans entrer dans la discussion de toutes celles qui sont possibles, je ne mentionnerai que celle qu'on a rencontrée dans la nature et dont l'apatite nous offre un exemple. Ce mode de mériédrie, qui est une hémiédrie, a pour symbole :

$$A^6 OL^2 C \Pi.$$

L'axe sénaire est conservé ainsi que le centre et le plan de symétrie principal perpendiculaire à cet axe; tous les autres éléments de symétrie sont supprimés.

Les biseaux inclinés du didodécaèdre se réduisent à un plan, puisque les plans diagonaux passant par une arête verticale du prisme hexagonal ne sont plus des plans de symétrie. Le didodécaèdre se réduit donc à un dodécaèdre formé par deux pyramides à six faces accolées par la base. La base commune de ces deux

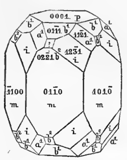


Fig. 42. — Cristal d'apatite.

pyramides est un hexagone régulier, mais tournée dissymétriquement par rapport à l'hexagone régulier qui sert de base au prisme primitif. Les prismes dodécagonaux donnent des prismes hexagonaux dont la base présente les mêmes particularités. Les isoscéloèdres et les prismes h^1 et m ne sont pas atteints par l'hémiédrie. La figure 42 représente un cristal d'apatite hémiédrique possédant les formes simples suivantes : la base p, le prisme hexagonal de première espèce m, les isoscéloèdres de première espèce b^1 et $b^{1/2}$; l'isocéloèdre de deuxième espèce a^1 et le didodécaèdre parahémiédrique $i = \frac{1}{2}\left(b^1 b^{\frac{1}{2}} h^1\right) = \frac{1}{2}\ a_2$.

III. — Système ternaire ou rhomboédrique.

La maille est un rhomboèdre dont les faces sont notées p (fig. 43); les angles culminants situés sur l'axe ternaire, a; les angles latéraux e. Les arêtes culmi-

nantes qui partent d'un angle a sont identiques entre elles et appelées b ; les arêtes latérales qui vont d'un angle e à un angle e sont égales en longueur aux précédentes, mais ne jouent pas le même rôle; elles sont appelées d.

Les faces des formes simples peuvent être placées sur les angles a, sur les angles e, sur les arêtes b ou sur les arêtes d.

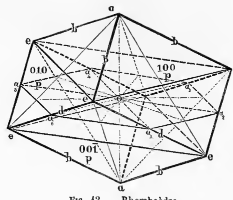


Fig. 43. — Rhomboèdre.

Si les faces sont placées sur les angles a, une face interceptant sur les arêtes des longueurs numériques $\frac{1}{g}$, $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ entraîne l'existence de six faces qui interceptent sur les trois arêtes des longueurs numériques représentées respectivement par les six permutations des nombres $\frac{1}{g}$, $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$. C'est analogue à ce qui se passe, pour les mêmes raisons, aux angles du cube.

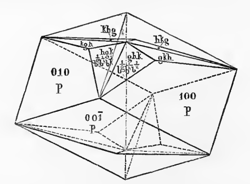


Fig. 44. — Scalénoèdre $b^{\frac{1}{g}} b^{\frac{1}{k}} b^{\frac{1}{h}}$ modifiant les angles culminants a du rhomboèdre p.

Les deux angles a devant être modifiés de la même façon, la forme simple qui est notée $b^{\frac{1}{g}} b^{\frac{1}{h}} b^{\frac{1}{k}}$ est un solide à douze faces (fig. 44 et 45), formé par des pyramides à six faces qui, dans le cas général, ne viennent pas s'accoler suivant

une base commune. Chaque face est un triangle scalène ; de là le nom de *scalénoèdre*. La figure 45 montre quelle est la forme générale d'un scalénoèdre.

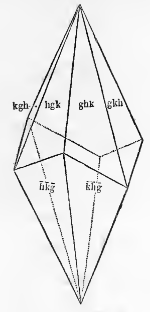


Fig. 45. — Scalénoèdre.

Il peut se faire que les deux pyramides s'assemblent suivant une base commune; les faces sont alors des triangles isocèles, et la forme est un *isoscéloèdre* (fig. 37). Ce cas se présente lorsque $g + k = 2\ h$, en supposant $g,\ h,\ k$ rangés dans l'ordre décroissant de grandeur.

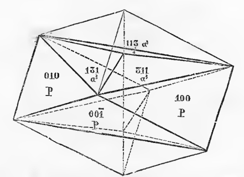


Fig. 4?. — Rhomboèdre a^3 modifiant les angles a du rhomboèdre p.

Si deux des longueurs numériques, $\frac{1}{g}$ et $\frac{1}{h}$ par exemple sont égales entre elles, le pointement sur un angle a se réduit à trois faces, et la forme devient un *rhom-*

boèdre qui est noté $a^{\frac{k}{g}}$ (fig. 46) en mettant au numérateur de l'exposant la longueur qui se répète deux fois. Enfin, si $g = h = k$, la forme qui est notée a^1 (fig. 47) se réduit à deux plans parallèles entre eux et perpendiculaires sur l'axe ternaire.

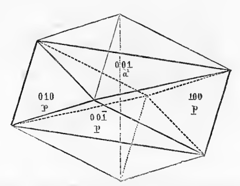


Fig. 47. — Plans a^1 tronquant les angles a du rhomboèdre p.

Prenons maintenant les modifications placées sur les angles e. À chaque angle e aboutit une arête b et deux arêtes d. Une face placée sur un angle e, interceptant sur les arêtes d des longueurs numériques $\frac{1}{g}$ et $\frac{1}{h}$ et sur l'arête b une longueur $\frac{1}{k}$ en nécessite une autre placée sur le même angle et pour laquelle $\frac{1}{g}$ et $\frac{1}{h}$ sont inversés. De là production sur e d'un biseau incliné (fig. 48), et, d'une manière générale, d'un solide à douze faces qui est encore un scalénoèdre, dont la notation est $b^{\frac{1}{k}} d^{\frac{1}{g}} d^{\frac{1}{h}}$.

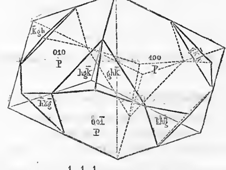


Fig. 48. — Scalénoèdre $b^{\frac{1}{k}} d^{\frac{1}{g}} d^{\frac{1}{h}}$ modifiant les angles e du rhomboèdre.

Lorsque $h = k$, la forme de la figure n'est pas changée, mais on peut simplifier la notation, qu'on écrit $e_{\frac{g}{h}}$.

Toutes les faces de la forme peuvent être parallèles à l'axe ternaire; alors la forme est un prisme dodécagone. Ce cas représenté par la figure 48 se réalise lorsque $k = g - h$.

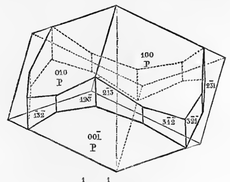


FIG. 49. — Prisme dodéeagone $b^{\frac{1}{2}}\, d^1\, d^{\frac{1}{3}}$ modifiant les angles e du rhomboèdre p.

Lorsque $g = h$, les deux plans d'un même biseau placé sur un angle e se confondent en une seule face placée symétriquement sur l'angle e. Les douze faces du scalénoèdre se réduisent à six et donnent un rhomboèdre (fig. 50)

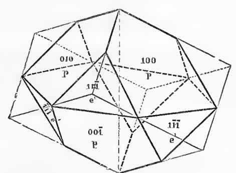


FIG. 50. — Rhomboèdre e^1 modifiant les angles e du rhomboèdre p.

noté $e^{\frac{k}{g}}$; la longueur numérique qui se répète deux fois étant au numérateur. Lorsque $k = 2g$, la forme notée e^2 est un prisme hexagonal régulier (fig. 51) dont toutes les faces sont parallèles à l'axe ternaire.

Si chaque face est placée sur une arête b, et intercepte sur les deux autres des longueurs numériques $\frac{1}{g}$ et $\frac{1}{h}$, on verra facilement que chaque arête est remplacée par un biseau; on a ainsi en haut un pointement à six faces et en bas un autre pointement à six faces qui, combiné avec le premier, donne un scalénoèdre (fig. 52) noté $b^{\frac{g}{h}}$; on convient arbitrairement de prendre $\frac{g}{h} > 1$. Le sca-

lénoèdre se réduit à un isoscéloèdre lorsque $\frac{g}{h} = 2$, et que la forme est notée b^2 (fig. 53). Il se réduit à un rhomboède lorsque $g = h$, et que la forme est notée b^1 (fig. 54).

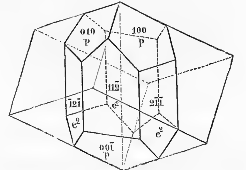


FIG. 51. — Prisme c^2 modifiant les angles e du rhomboèdre p.

Enfin chaque face peut être placée sur une arête d, interceptant à une extrémité de cette arête une longueur numérique $\frac{1}{g}$ sur une arête b et $\frac{1}{k}$ sur une

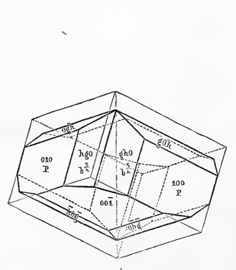


FIG. 52. — Scalénoèdre b_g^h modifiant les arêtes b du rhomboèdre p.

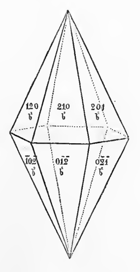


FIG. 53. — Isoscéloèdre b^2.

arête d, et inversement à l'autre extrémité une longueur $\frac{1}{k}$ sur une arête d et une longueur $\frac{1}{g}$ sur une arête b. Il faudra donc inverser les nombres $\frac{1}{g}$ et $\frac{1}{k}$, et l'arête sera remplacée par un biseau. On a encore un solide à douze faces qui est un

scalénoèdre (fig. 55 et 56) noté $d^{\frac{1}{k}}$, $\frac{g}{k}$ étant pris conventionnellement > 1. Ces

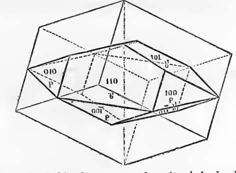


Fig. 54. — Rhomboèdre b^1 tangent sur les arêtes b du rhomboèdre p.

scalénoèdres ont ceci de particulier que leurs arêtes latérales sont parallèles

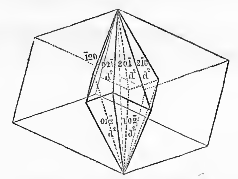


Fig. 55. — Scalénoèdre métastatique d^2.

aux arêtes latérales du rhomboèdre primitif ; on les nomme scalénoèdres

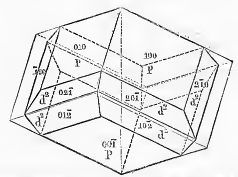


Fig. 56. — Scalénoèdre métastatique d^2 modifiant les arêtes latérales du rhomboèdre p.

métastatiques. Ils ne dégénèrent jamais en rhomboèdres, mais se transforment en un prisme hexagonal régulier lorsque $g=k$ et que la forme est notée d^1.

Ce prisme hexagonal d^1 (fig. 57) passant par les arêtes latérales du primitif est

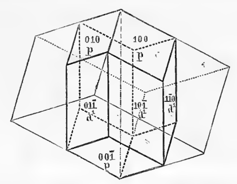


FIG. 57. — Prisme d tangent sur les arêtes latérales du rhomboèdre p.

le prisme de deuxième espèce, tandis que le prisme hexagonal e^2 est le prisme de première espèce.

Formes hémiédriques. — Les seuls modes mériédriques connus sont l'hémiédrie holaxe, la parahémiédrie et l'antihémiédrie.

Dans l'**hémiédrie holoaxe** dont le symbole est :

$$A^3\ 3L^2\ 0C\ 0P,$$

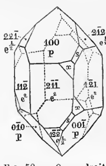
les scalénoèdres se transforment en solides à six faces formés par deux pyramides à trois faces non accolées par la base. On peut distinguer une forme hémiédrique droite et une forme hémiédrique gauche.

Appliquée aux isocéloèdres l'hémiédrie donne deux pyramides trièdres accolées par la base ; les deux formes conjuguées sont alors superposables. Les prismes dodécaèdres se transforment en prismes hexagonaux à formes conjuguées encore superposables. Les prismes hexagonaux e^2 donnent des prismes à base trièdre. Les prismes hexagonaux d^1 et les rhomboèdres ne sont pas atteints par l'hémiédrie.

Si l'on regarde en face une arête culminante supérieure du rhomboèdre, par laquelle passe un plan de symétrie, il y a deux faces de la forme holoédrique situées symétriquement de part et d'autre de ce plan; on appelle *droite* la forme hémiédrique dans laquelle la face conservée est celle qui est située à droite de ce plan; la forme conjuguée de celle-ci est dite *gauche*.

En général, dans un même cristal, il ne se produit pas à la fois des formes droites et des formes gauches. Ceux qui montrent des formes droites sont dits *droits* les autres sont dits *gauches*. La figure 58 représente un cristal de quarz droit qui porte le prisme honogonal e^2, le rhomboèdre primitif p, et le rhomboèdre $e^{\frac{1}{2}}$, l'hémisoscéloèdre $\frac{1}{2}\left(b^{\frac{1}{2}}d^1 d^{\frac{1}{4}}.\right)$ et l'hémiscalénoèdre droit $\frac{1}{2}\left(b^{\frac{1}{4}}d^1 d^{\frac{1}{1}}.\right)$ La figure 59

représente un cristal de quarz gauche portant les formes conjuguées de celles du précédent.



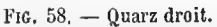


Fig. 58. — Quarz droit.

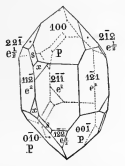


Fig. 59. — Quarz gauche.

La **parahémédrie** est peu commune; elle est définie par le symbole :

$$A^3\ 0L^2\ C\ 0P.$$

Les scalénoèdres et les isocéloèdres se transforment en rhomboèdres; les prismes dodécagonaux en prismes hexagonaux, et les rhomboèdres ne sont pas atteints.

La figure 60 représente un cristal de dioptase formé du rhomboèdre p, du

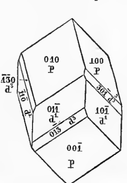


Fig. 60. — Cristal parahémiédrique de dioptase.

prisme de deuxième espèce d^1, et de l'hémiscalénoèdre métastatique $\frac{1}{2}d$.

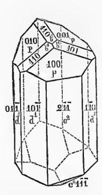
L'**antihémiédrie** a pour symbole :

$$A^3\ 0L^2\ 0C\ 3P.$$

Les deux extrémités de l'axe ternaire ne sont pas modifiées de la même façon, mais la symétrie autour de cet axe reste la même. Les scalénoèdres et les isocéloèdres se transforment en pyramides à six faces; les rhomboèdres, en pyramides à trois faces; les prismes dodécagonaux sont transformés en prismes

hexagonaux non réguliers. Le prisme e^2 devient un prisme ayant pour base un triangle équilatéral tandis que le prisme d^1 n'est pas atteint par l'hémiédrie ; cette différence est aisée à concevoir ; le prisme e^2 peut en effet être considéré comme la limite des faces d'un rhomboèdre $e^{\frac{g}{k}}$ dans lequel $\frac{g}{k}$ se rapproche de 2 ; dans le cas de l'hémiédrie les six faces du rhomboèdre se réduisent à trois, il en doit être encore de même à la limite. Quant au prisme d^1, au contraire, il est la limite des faces d'un scalénoèdre $d^{\frac{g}{h}}_{g}$ dans lequel $\frac{g}{h}$ converge vers 1. Ce scalénoèdre, dans l'hémiédrie, devient un rhomboèdre à six faces, qui, à la limite, donne encore les six faces du prisme d^1.

La figure 61 représente un cristal de tourmaline qui porte le prisme d^1, l'hémi-



61. — Cristal antihémiédrique de tourmaline.

prisme $\frac{1}{2}e^1$, les deux hémirhomboèdres conjugués $\frac{1}{2}p$, et les hémirhomboèdres $\frac{1}{2}b^1, \frac{1}{2}e^1$.

IV. — Système quaternaire ou quadratique.

Formes holoédriques. — La forme primitive est un prisme droit à base carrée. Les angles a sont tous identiques entre eux ; les arêtes horizontales sont identiques entre elles et notées b ; les arêtes verticales, identiques aussi entre elles, sont notées h ; les faces verticales sont désignées par la lettre m, et la base par la lettre p (fig. 62).

Une face placée sur un angle a intercepte sur l'arête verticale une longueur numérique $\frac{1}{w}$ sur les deux arêtes horizontales, des longueurs $\frac{1}{u}$ et $\frac{1}{v}$; il faut inverser ces deux longueurs, ce qui remplace chaque angle par un biseau incliné.

La forme simple, appelée *dioctaèdre* et notée $b^{\frac{1}{u}}\ b^{\frac{1}{v}}\ h^{\frac{1}{w}}$, est composée de deux pyramides à huit faces accolées par la base (fig. 63).

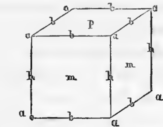


Fig. 62. — Prisme droit à base carrée.

Si $v = w$, la forme de la figure n'est pas modifiée, mais on peut simplifier la notation du dioctaèdre et l'écrire $a_{\frac{u}{w}}$.

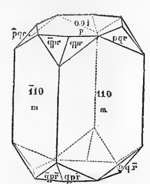
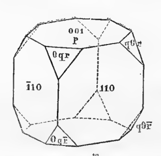


Fig. 63. — Dioctaèdre modifiant les angles du prisme primitif *m*.

Si $u = v$ le biseau se réduit à un seul plan placé symétriquement sur l'angle *a*;



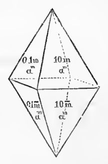


Fig. 64. — Octaèdre $a^{\frac{w}{u}}$ modifiant les angles du prisme.

Fig. 65. — Octaèdre à base carrée a^{m}.

la forme simple, notée $a^{\frac{w}{u}}$ (la longueur numérique qui se répète deux fois

étant toujours placée au numérateur), est un octaèdre composé de deux pyramides quadratiques accolées par la base (fig. 64 et 65).

Si la face est placée sur une arête horizontale, on a $v=0$, chaque arête est remplacée par un plan; la forme simple, notée $b^{\frac{w}{u}}$ (la longueur numérique se

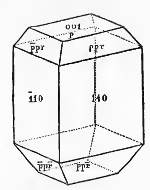


FIG. 66. — Octoèdre $b^{\frac{w}{n}}$ modifiant les arêtes horizontales du prisme *m*.

rapportant à l'axe horizontal étant placée au numérateur), est encore un octaèdre (fig. 66) formé de deux pyramides quadrangulaires accolées par la base. Mais, tandis que dans la forme $a^{\frac{w}{u}}$, nommée octaèdre de deuxième espèce,

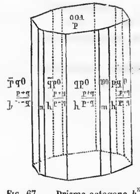


FIG. 67. — Prisme octogone h^m sur le prisme carré *m*.

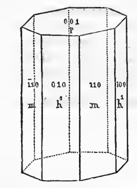


FIG. 68. — Prisme carré *h* tangent sur les arêtes verticales du prisme *m*.

les plans diagonaux verticaux sont perpendiculaires aux faces *m* du prisme primitif; dans l'octaèdre de première espèce $b^{\frac{w}{u}}$, les plans diagonaux se confondent avec ceux de ce prisme.

Si la face est placée sur une arête verticale, chaque arête verticale est remplacée par un biseau vertical, ce qui donne un prisme octogone non régulier noté $h^{\frac{u}{v}}$. Si en outre $u=v$, chaque biseau se réduit à un plan tangent sur une

arête h, et la forme h^1 est un prisme carré qui est appelé de deuxième espèce, tandis que le prisme primitif est appelé de première.

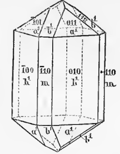


FIG. 69. — Cristal quadratique.

La figure 69 représente un cristal quadratique formé par la combinaison des deux prismes m et h^1 et des deux octaèdres a^1 et b^1.

Formes hémiédriques. — Les seuls modes de mériédrie que l'on ait jusqu'ici rencontrés sont les suivants :

La **parahémiédrie** supprime les axes binaires et les plans de symétrie verticaux, en conservant le centre, et le plan de symétrie principal. Les diotaèdres sont transformés en octaèdres placés dissymétriquement sur le prisme primitif ; les prismes octogones deviennent des prismes carrés placés dans une position également dissymétrique. Les octaèdres et les prismes carrés ne sont pas soumis à cette hémiédrie.

La figure 70 représente un cristal de molybdate de plomb formé par la base p, l'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ et l'hémiprisme octogone $\frac{1}{2}h$.

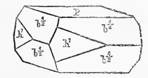


FIG. 70. — Cristal parahémiédrique de molybdate de plomb.

L'**antihémédrie** supprime le centre, le plan de symétrie principal et deux axes binaires perpendiculaires entre eux ; transforme l'axe quaternaire en un axe binaire ; conserve deux axes binaires de même expèce et les deux plans de symétrie verticaux perpendiculaires aux axes binaires supprimés. Le symbole de la symétrie est :

$$\Lambda^2,\ 2L'^2,\ 0C,\ 0\Pi,\ 0P',\ 2P.$$

Les trioctaèdres sont atteints par cette hémiédrie ; si les plans de symétrie conservés sont ceux qui sont perpendiculaires aux faces du prisme, les faces des octaèdres b^m sont perpendiculaires à ces plans, elles sont à elles-mêmes leurs symétriques, et l'octaèdre peut être atteint par l'hémiédrie. Il n'en est pas de même des octaèdres a^m, dont les faces, placées symétriquement par rapport

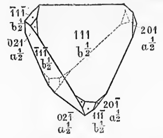


Fig. 71. — Cristal antihémiédrique de cuivre pyriteux.

aux plans de symétrie conservés, doivent toutes être conservées. L'inverse aurait lieu si les plans de symétrie conservés étaient les plans diagonaux de prisme primitif.

La figure 71 représente un cristal de cuivre pyriteux possédant cette antihémiédrie ; il est composé des deux tétraèdres conjugués très inégalement développés $\frac{1}{2}b^{\frac{1}{2}}$, et de l'octaèdre de deuxième espèce $a^{\frac{1}{2}}$.

SYSTÈME TERBINAIRE OU ORTHORHOMBIQUE.

Formes holoédriques. — La maille peut toujours être considérée comme étant un prisme droit à base rhombe.

Les angles sont de deux espèces : ceux qui sont placés aux angles obtus du rhombe et qu'on appelle a, et ceux qui sont placés aux angles aigus, qu'on

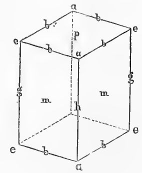


Fig. 72. — Prisme rhombique

appelle e. On convient de placer toujours le prisme verticalement, et de telle façon qu'un angle a soit en avant et les angles e latéralement (fig. 72).

Toutes les arêtes horizontales sont de même nature; on les nomme *b*. Les arêtes verticales sont de deux sortes : celles qui joignent les angles *e* inférieur et supérieur, qu'on nomme *g*, et celles qui vont d'un angle *a* à un angle *a*, qu'on nomme *h*. La base du prisme est appelée *p*; les faces verticales, *m*.

Une face placée sur un angle *e*, interceptant sur l'arête *g* une longueur numérique $\frac{1}{w}$ et sur les arêtes *b* des longueurs $\frac{1}{u}$ et $\frac{1}{v}$ en appelle une autre pour

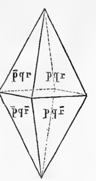


FIG. 73. — Octaèdre rhombique.

laquelle $\frac{1}{u}$ et $\frac{1}{v}$, sont inversés ; de là un biseau placé obliquement sur l'angle *e*. Chaque angle *e* étant modifié de la même façon, la forme se compose de huit faces qui, prolongées, donnent un octaèdre à base rhombe, dont les diago-

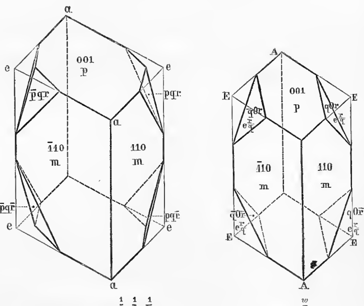


FIG. 74. — Octaèdre rhombique $b^{\frac{1}{v}}\, b^{\frac{1}{v}}\, g^{\frac{1}{w}}$ placé sur les angles *e* du prisme *m*.

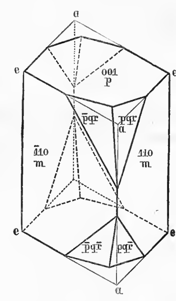
FIG. 75. — Prisme $e^{\frac{w}{u}}$ modifiant les angles du prisme.

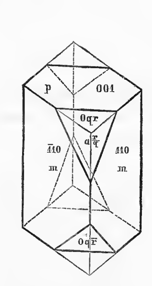
nales sont dirigées suivant les axes binaires du cristal. Cet octaèdre est noté $b^{\frac{1}{u}} b^{\frac{1}{v}} g^{\frac{1}{w}}$ (fig. 73 et 74).

Lorsque $v = w$, la forme n'est pas modifiée, mais on simplifie la notation de l'octaèdre en l'écrivant $e_{\frac{u}{w}}$.

Chaque biseau se transforme en un plan placé symétriquement sur e lorsque $u = v$; la forme est alors composée de quatre plans qui donnent un prisme ouvert dont les arêtes sont parallèles à l'axe binaire dirigé suivant la petite diagonale du rhombe de la base, et dont la section droite est un rhombe. La forme est notée $e^{\frac{w}{u}}$ (fig. 75).

On répéterait la même chose pour les modifications placées sur les angles a qui donneraient des biseaux placés sur les a (fig. 76), se transformant, lors-





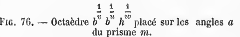


Fig. 76. — Octaèdre $b^{\frac{1}{v}} b^{\frac{1}{u}} h^{\frac{1}{w}}$ placé sur les angles a du prisme m.

Fig. 77. — Prisme $a^{\frac{w}{u}}$ modifiant les angles a du prisme m.

qu'on prolonge suffisamment leurs plans, en octaèdres à base rhombe notés $b^{\frac{1}{u}} b^{\frac{1}{v}} h^{\frac{1}{m}}$. Lorsque $u = v$, la forme se compose de plans symétriquement placés sur les a; c'est un prisme à section rhombique allongé suivant la petite diagonale du rhombe et noté $a^{\frac{w}{u}}$ (fig. 77).

L'octaèdre est noté $a_{\frac{m}{u}}$ dans le cas où $u = w$.

Les modifications placées sur les arêtes donnent un plan sur chaque arête, et

lorsqu'ils sont suffisamment prolongés un octaèdre à base rhombe noté $b^{\frac{w}{u}}$ (fig. 78), *u* étant la longueur numérique interceptée sur l'arête horizontale.

Les modifications placées sur les arêtes *g* donnent un biseau sur chacune de

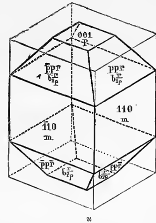


Fig. 78. — Octaèdre $b^{\frac{u}{w}}$ placé sur les arêtes *b*.

ces arêtes latérales, et les faces prolongées forment un prisme allongé suivant l'axe binaire vertical; le symbole de la forme est $g^{\frac{u}{v}}$ (fig. 78). Lorsque $u = v$,

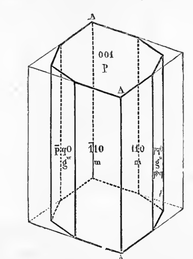


Fig. 79. — Prisme $g^{\frac{r}{u}}$ placé sur les arêtes *g* du prisme *m*.

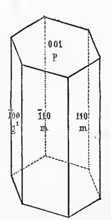


Fig. 80. — Forme g^1 tangente sur les arêtes *g* du prisme *m*.

les deux plans du biseau se réduisent à un seul qui est tangent sur l'arête *g*. La forme, notée g^1, se compose de deux plans parallèles au plan de symétrie qui passe par la petite diagonale de la base (fig. 80).

Les modifications placées sur h donneraient un biseau sur chaque arête h et un prisme noté $h^{\frac{u}{v}}$ (fig. 81). La forme h^1 tangente sur h se compose de

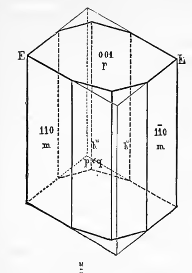


FIG. 81. — Prisme $h^{\frac{u}{v}}$ placé sur les arêtes h du prisme m.

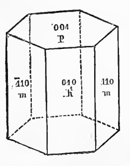


FIG. 82. — Forme h^1 tangente sur les arêtes h du prisme m.

deux plans parallèles au plan de symétrie qui passe par la grande diagonale de la base (fig. 82).

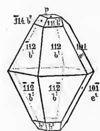


FIG. 83. — Cristal orthorhombique de soufre.

La figure 83 représente un cristal de soufre composé des octaèdres b^1 et b^2 de la base p et de la forme e^1.

Formes mériédriques. — Les cas de mériédrie sont au nombre de deux : L'*hémiédrie holoaxe* conserve les trois axes de symétrie en supprimant le centre et les plans de symétrie. Les formes dont les faces sont perpendiculaires aux plans de symétrie ne sont pas atteintes par cette hémiédrie qui ne s'applique qu'aux octaèdres. Ceux-ci sont transformés en tétraèdres. Les deux formes conjuguées ne sont pas superposables. Des deux faces symétriquement placées par rapport au plan de symétrie qui passe par la grande diagonale du rhombe, l'une est conservée, l'autre est supprimée. La forme conjuguée conservant la

face placée à droite de l'observateur qui regarde la tranche du plan de symétrie est la forme *droite*. La figure 84 représente un cristal de tartrate double d'antimoine et de potasse; on y voit la base p, le prisme m, l'hémioctaèdre droit $b^{\frac{1}{2}}$ très développé, et l'hémioctaèdre gauche conjugué $b^{\bar{\frac{1}{2}}}$, représenté par des faces très petites. Cette prédominance d'un des hémioctaèdres $b^{\frac{1}{2}}$ donne au cristal une forme tétraédrique dominante.

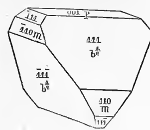


Fig. 84. — Cristal hémiédrique holoaxe de tartrate double.

Le second mode d'hémiédrie est une *antihémiédrie*, caractérisée par la suppression du centre, de deux axes binaires et du plan de symétrie perpendiculaire à l'axe binaire conservé. Il ne reste donc qu'un axe binaire et les deux plans de symétrie perpendiculaires aux deux axes supprimés. Le caractère de cette hémiédrie est de garder la symétrie holoédrique autour de l'axe binaire conservé, mais de rendre le cristal différent aux deux extrémités de cet axe. La figure 84 représente un cristal de *calamine* qui montre le prisme m et les

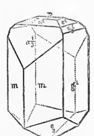


Fig. 85. — Cristal antihémiédrique de calamine.

faces g^1. L'axe vertical de symétrie est conservé; à l'une des extrémités de cet axe, le cristal est terminé par la base p et les biseaux $e^{\frac{1}{3}}$, e^1, a^1, $a^{\frac{1}{3}}$; à l'autre extrémité, le cristal est terminé par l'hémioctaèdre $\frac{1}{2}e_3$.

SYSTÈME BINAIRE OU CLINORHOMBIQUE.

Formes holoédriques. — La forme primitive est un prisme terminé à ses deux extrémités par une face rhombe dont une diagonale est inclinée sur deux arêtes opposées du prisme, mais dont l'autre diagonale est perpendiculaire

aux deux autres arêtes opposées. On convient de placer ce prisme de manière que, les arêtes latérales étant verticales, la base supérieure s'incline vers l'observateur. Le plan diagonal du prisme, dont l'observateur regarde ainsi la tranche, est un plan de symétrie; l'axe de symétrie est parallèle à la diagonale horizontale du prisme dirigée de droite à gauche.

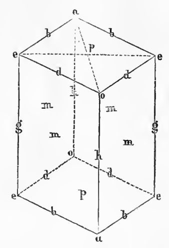


Fig. 86. — Prisme clinorhombique.

Les angles latéraux situés aux extrémités de cette diagonale sont identiques entre eux et appelés *e*; l'angle culminant situé dans le plan de symétrie, en haut et en arrière, est en quelque sorte l'angle pointu du prisme; il porte, comme celui qui lui est opposé par le centre et qui est en bas et en avant, la lettre *a*; les deux autres angles sont les angles *o*. Les arêtes de la base joignant un angle *a* à un angle *e* sont les arêtes *b*; celles qui joignent un angle *o* à un angle *e* sont les arêtes *d*. Les arêtes verticales latérales qui vont d'un angle *e* à un angle *e* sont appelées *g*; celles qui vont d'un angle *o* à un angle *a* sont les arêtes *h*. La base du prisme est appelée *p*; les faces verticales, *m*.

Une face placée sur un angle *e*, et interceptant sur l'arête verticale *g* une longueur numérique $\frac{1}{w}$, sur l'arête *b* une longueur $\frac{1}{u}$, sur l'arête *d* une longueur $\frac{1}{v}$, en appelle trois autres placées de la même façon sur les autres angles *e*; de là un prisme noté $b^{\frac{1}{u}}\, d^{\frac{1}{v}}\, g^{\frac{1}{w}}$. La face va rencontrer la diagonale inclinée supérieure en avant, si $\frac{1}{v} > \frac{1}{u}$ ou $u > v$ (fig. 87); en arrière, si $u < v$ (fig. 88). Si $u = v$, la face coupe la base suivant une parallèle à la diagonale inclinée, et la forme prend la notation abrégée $e^{\frac{w}{u}}$ (fig. 89) (1).

(1) On ne peut pas ici simplifier la notation lorsque $v = w$ en écrivant $e_{\frac{w}{u}}$, parce qu'on n pourrait pas distinguer cette forme de celle pour laquelle u, et non pas v, est égal à w.

Une face placée sur un angle *a* se répète sur le même angle de l'autre côté

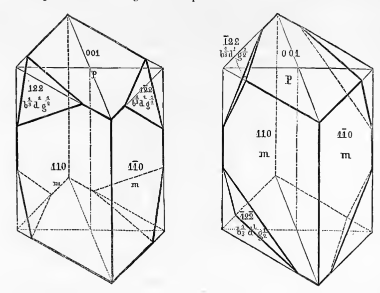


Fig. 87. — Forme $b^{\frac{1}{3}}\ d^{1}\ g^{\frac{1}{2}}$ modifiant les angles *e* du prisme primitif.

Fig. 88. — Forme $b^{\frac{1}{2}}\ d^{1}\ b^{\frac{1}{3}}$ placé sur les angles *e*.

du plan de symétrie, et forme ainsi une sorte de biseau incliné qui se re-

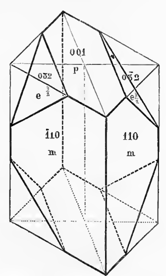


Fig. 89. — Forme $e^{\frac{3}{2}}$ et prisme primitif.

produit sur l'autre angle *a* (fig. 90). La forme est notée $b^{\frac{1}{u}}\ b^{\frac{1}{v}}\ h^{\frac{1}{w}}$. Lorsqua

$u = w$, on peut simplifier la notation en écrivant $a_{\frac{w}{u}}$. Si $u = v$, le biseau se réduit à un plan perpendiculaire au plan de symétrie ; la forme est notée $a^{\frac{w}{u}}$ (fig. 91).

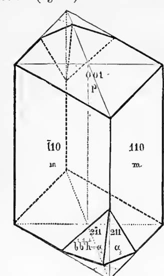


FIG. 90. — Forme $b^1 b^{\frac{1}{3}} h^1 = a_3$ et prisme primitif.

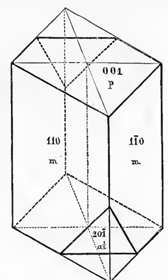


FIG. 91. — Forme $a^{\frac{1}{2}}$ et prisme primitif.

Les mêmes considérations se répéteraient pour les formes placées sur o (fig. 92 et 93).

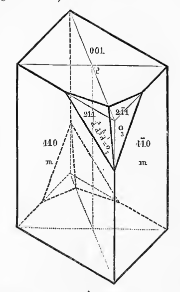


FIG. 92. — Forme $d^1 d^{\frac{1}{3}} h^1$ et prisme primitif.

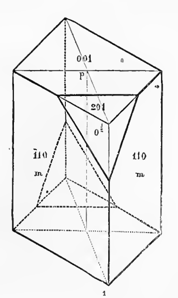


FIG. 93. — Forme $o^{\frac{1}{2}}$ et prisme primitif.

Les modifications placées sur les arêtes de la base peuvent l'être sur les arêtes b (fig. 94), elles sont notées $b^{\frac{u}{w}}$; ou sur les arêtes d (fig. 95), elles sont notées $d^{\frac{u}{w}}$.

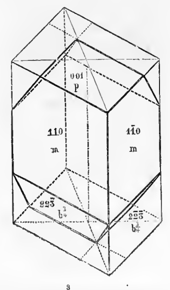


Fig. 94. — Forme $b^{\frac{3}{4}}$ et prisme primitif.

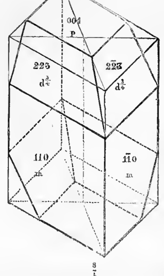
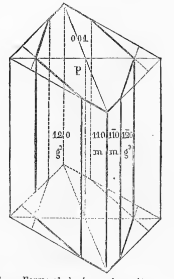


Fig. 95. — Forme $d^{\frac{3}{4}}$ et prisme primitif.

Les modifications placées sur les arêtes verticales peuvent être placées sur les arêtes g, qu'elles remplacent par des biseaux verticaux (fig. 96), elles



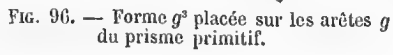


Fig. 96. — Forme g^3 placée sur les arêtes g du prisme primitif.

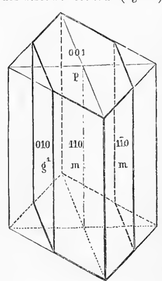


Fig. 97. — Forme g^1 tangente sur les arêtes g du prisme primitif.

sont notées $g^{\frac{u}{v}}$; lorsque $u = v$, le biseau se réduit à un plan (fig 97), et la forme, notée g^1, a deux plans perpendiculaires à l'axe de symétrie.

On peut avoir de même chacune des arêtes h remplacée par un biseau d'une

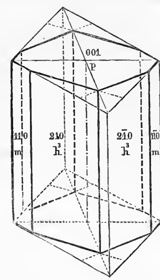


Fig. 98. — Forme h^3 modifiant les arêtes h du prisme primitif.

Fig. 99. — Forme h^1 modifiant les arêtes h du prisme primitif.

forme $h^{\frac{u}{v}}$ (fig. 98) qui se réduit à deux plans perpendiculaires au plan de symétrie (fig, 99) notés h^1 lorsque $\frac{u}{v} = 1$.

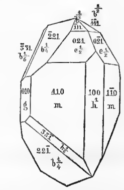


Fig. 100. — Cristal clinorhombique de pyroxène.

La figure 100 représente un cristal de pyroxène montrant le prisme m, les formes g^1 et h^1, les formes $b^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{4}}$, $b^{\frac{1}{3}}$, et $e^{\frac{1}{2}}$.

Formes hémiédriques. — Le seul mode de mériédrie observé dans les cristaux est l'hémiédrie holoaxe ; l'axe de symétrie étant conservé et le centre supprimé, les cristaux sont formés d'une manière différente aux deux extrémités de l'axe de symétrie, c'est-à-dire à droite et à gauche. On appelle droites les formes qui conservent la face située en haut et à droite.

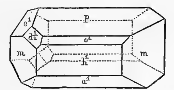


Fig. 101. — Cristal hémiédrique holoaxe gauche de sucre de canne.

La figure 100 représente un cristal de sucre gauche, où se rencontrent le prisme m, les faces h^1, a^1, o^1, p; les faces hémiédriques gauches e^1, $d^{\frac{1}{2}}$.

SYSTÈME ASYMÉTRIQUE, OU ANORTHIQUE, OU TRICLINIQUE.

La forme primitive est un prisme oblique quelconque. Il n'y a plus d'identiques que les éléments opposés par le centre. On peut voir sur la figure quelle

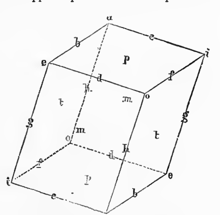


Fig. 102. — Prisme triclinique.

lettre leur est affectée. Les formes simples sont toutes formées de deux plans parallèles entre eux.

Les formes placées sur un angle e, par exemple, seront notées $b^{\frac{1}{u}} d^{\frac{1}{v}} g^{\frac{1}{w}}$, dans le cas général, et $e^{\frac{u}{w}}$, lorsque $u = v$. Des symboles identiques s'appliquent, avec les modifications convenables, aux formes placées sur les autres angles.

Quant aux formes placées sur les arêtes de la base b, par exemple, elles sont notées $b^{\frac{u}{w}}$, le numérateur étant toujours la longueur numérique interceptée sur l'autre arête horizontale.

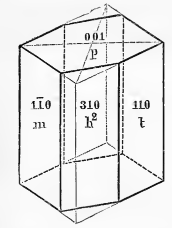
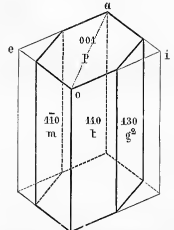


Fig. 103. — Forme h^2 sur grisme primitif. Fig. 104. — Forme ${}^2h$ et prisme primitif.

Quant aux arêtes verticales, les faces placées sur h, par exemple, coupent



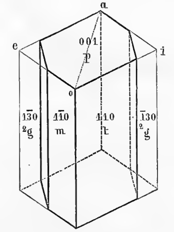




Fig. 105. — Forme g^2 et prisme primitif. Fig. 106. — Forme ${}^2g$ et prisme primitif.

deux arêtes horizontales suivant des longueurs numériques u et v; la forme est notée $h^{\frac{u}{v}}$; on convient de faire toujours $\frac{u}{v} > 1$; mais, pour éviter l'ambiguïté, on place l'exposant à droite de h, $h^{\frac{u}{v}}$, lorsque le plan antérieur va rencontrer à

droite la diagonale de la base (fig. 103); à gauche, $\overline{\frac{u}{v}}h$, dans le cas contraire (fig. 104).

De même $g^{\overline{\frac{u}{v}}}$ est la forme dont la face de droite va rencontrer en avant la diagonale dirigée vers l'observateur (fig. 105); $\overline{\frac{u}{v}}g$ est l'autre forme (fig. 106).

On ne connaît pas de mode mériédrique de ce système, quoiqu'il puisse rationnellement en exister un qui serait caractérisé par la suppression du centre.

CHAPITRE IV

MESURE DES ANGLES DES CRISTAUX

Pour étudier un cristal, il faut commencer par déterminer d'une manière complète le polyèdre extérieur qui le limite. Cette détermination est achevée lorsque l'on connaît les angles que font entre elles les faces ; on n'a d'ailleurs besoin de mesurer qu'un certain nombre de ces angles, qui sont liés les uns aux autres par certaines relations géométriques.

On peut mesurer les angles d'un cristal au moyen du goniomètre d'application ; cet instrument est composé de deux alidades qui tournent autour d'un axe et dont les tranches s'appliquent exactement sur les faces du dièdre à mesurer ; on observe ensuite l'angle des alidades, qui est égal à celui du dièdre, en les plaçant sur un rapporteur divisé (fig. 107 et 108).

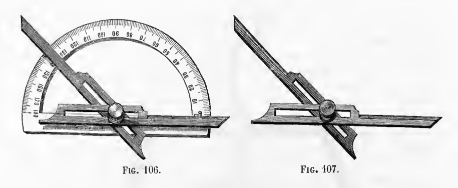


Fig. 106. Fig. 107.

A ce procédé grossier on en substitue un autre extrêmement précis et qui peut s'employer toutes les fois que les faces du cristal réfléchissent la lumière, c'est-à-dire dans l'immense majorité des cas. Le principe en est le suivant.

Goniomètre de Wollaston. — Soit un cristal portant deux faces réfléchissantes PQ et PQ′ (fig. 109) dont l'arête commune est perpendiculaire au plan de la figure. Dans ce plan se trouvent : un point lumineux A qui sert de signal, un autre point lumineux B qui sert de point de repère, et l'œil O de l'observateur. On suppose ces points tellement placés que sur la ligne qui joint O et B se trouve l'image virtuelle de A par rapport au miroir PQ. Si de plus l'œil est placé de telle sorte qu'il puisse recevoir en même temps des rayons émanés du point B et des rayons réfléchis par le miroir, il verra la superposition se produire

entre B et l'image de A. On fait tourner le cristal autour de l'arête commune aux deux dièdres PQ, PQ'; pendant ce mouvement, l'œil supposé immobile, cesse de voir la coïncidence entre B et l'image de A, mais cette coïncidence est rétablie lorsque PQ' est parvenu en PQ'', sur le prolongement de PQ, c'est-à-

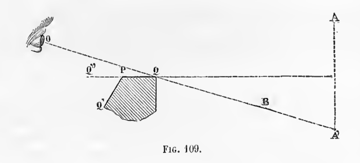


Fig. 109.

dire lorsque le cristal a tourné d'un angle égal au supplément des dièdres des deux plans.

Pour faire l'observation, on fixe le cristal C (fig. 110), au moyen d'un peu de cire molle, sur une tige T*t* enfilée à frottement doux à l'extrémité d'un quart de

Fig. 110.

cercle mobile autour d'un axe A perpendiculaire à son plan; l'axe est fixé à l'extrémité d'une tige AA' terminée par le bouton B. Cette tige posée à frottement doux dans un tube CC' portant à son extrémité inférieure le bouton B', est reliée en haut à un limbe horizontal circulaire LL' divisé en degrés et mobile

en regard du vernier fixe. L'appareil tout entier est porté sur trois pieds à vis calantes. Une vis de pression munie d'une vis de rappel permet de rendre à volonté solidaires ou indépendants le vernier V et le limbe LL'.

Au moyen de niveaux à bulle d'air, on rend d'abord horizontal le limbe LL', ce qui, grâce à la construction spéciale de l'appareil, amène la tige AA' à être verticale. On place ensuite le cristal C de manière que l'arête du dièdre soit à peu près verticale et à peu près sur le prolongement de l'axe de la tige AA'. Il faut d'abord amener la verticalité de l'arête du dièdre à être rigoureuse, car c'est une condition indispensable de l'exactitude de l'observation. Pour y arriver, on commence par relier le limbe et le vernier de manière qu'ils soient au zéro; la tige AA' reste libre dans son mouvement de rotation autour de l'axe. Sur une table éloignée de celle sur laquelle est posé l'appareil, et autant que possible dans une chambre obscure, on dispose deux bougies, ou, mieux encore, deux lampes recouvertes chacune d'un écran noirci et muni d'une fente verticale. On s'arrange pour que les flammes des bougies ou les fentes des écrans soient à la même hauteur que le cristal C.

On tourne, au moyen du bouton B, l'axe AA' de manière à voir par réflexion, sur une des faces du dièdre, l'image de la première fente, et l'on cherche en agissant soit sur l'axe, soit sur le cristal, soit sur le support de ce cristal, à mettre en coïncidence cette image avec la seconde fente vue directement. Cette coïncidence réalisée, on est assuré que la première face du dièdre est parallèle à l'axe de rotation. On tourne alors l'axe AA' jusqu'à ce qu'on voie l'image de la première fente par réflexion sur la seconde face du dièdre et l'on cherche encore à mettre cette image en coïncidence avec la deuxième fente.

Ce résultat étant obtenu, on revient à la première face pour s'assurer qu'elle permet encore d'arriver à la coïncidence. S'il n'en est pas ainsi, on y remédie en modifiant de nouveau la position du cristal; puis on s'assure que, malgré cette modification, la deuxième face donne encore la coïncidence. Au bout d'un certain nombre de rectifications convenablement faites, on doit arriver à obtenir successivement, avec les deux faces du dièdre, la coïncidence entre la fente qui sert de point de repère et l'image de la fente qui sert de signal. On est alors certain que l'arête du dièdre est parallèle à l'axe de rotation.

Lorsque le cristal est convenablement disposé, on établit la coïncidence au moyen de la première face, puis on rend indépendants l'un de l'autre le limbe et le vernier qui jusqu'à ce moment étaient restés liés entre eux et fixés au zéro. En agissant alors, non plus sur le bouton B, mais sur le bouton B', on entraîne à la fois le limbe et l'axe AA', et on établit la coïncidence au moyen de la seconde face. On lit sur le limbe l'angle dont celui-ci a tourné et qui est la mesure de l'angle des normales aux faces du dièdre.

Pour diminuer les tâtonnements qui servent à fixer la position du cristal, il importe de placer d'abord celui-ci dans une position aussi voisine que possible de celle qu'il doit occuper. Il est bon, à cet effet, lorsque les deux faces du dièdre se rencontrent suivant une arête réelle, de placer cette arête, en la regardant avec une loupe, aussi verticale que possible. On arrive ensuite à une exactitude plus grande, en plaçant, à peu de distance du cristal, et dans le même plan horizontal, une bougie ou une lampe. En regardant le cristal à la

loupe, ou à l'œil nu si les faces sont assez grandes, on fait tourner l'axe AA' jusqu'à ce que l'œil, placé dans le même plan horizontal que le cristal et la lampe, voie l'une des faces du dièdre vivement éclairée. On tourne ensuite le bouton B jusqu'à ce que l'autre face du dièdre se substitue à peu près à la première; si on la voit aussi vivement éclairée que celle-ci, le cristal est à peu près bien placé et l'on achève de régulariser la position comme il a été dit plus haut. Dans le cas contraire, on déplace le cristal soit à la main, soit au moyen des deux mouvements perpendiculaires autour de A et de Tb, jusqu'à ce que la condition puisse être remplie. Ce mode de rectification est au fond le même que celui que nous avons déjà décrit, et qui est toujours employé à la rectification finale; mais, s'il ne comporte pas la même exactitude, il est d'un emploi très commode parce qu'il permet de placer le cristal dans une position très voisine de celle qu'il doit garder dans la mesure, sans le perdre de vue. Non seulement on peut ainsi diriger les tâtonnements d'une façon plus commode, mais encore on peut être assuré de ne pas confondre une face avec une autre. Cette confusion est à craindre lorsque les deux faces du dièdre sont très petites, et que plusieurs faces, faisant partie d'une même zone, présentent des inclinaisons mutuelles peu différentes les unes des autres.

Lorsqu'on veut, au moyen du double mouvement du support du cristal, rendre l'arête réelle ou virtuelle du dièdre, parallèle à l'axe de rotation, il faut, comme on l'a vu, amener la coïncidence exacte entre le point de repère et l'image du signal vue par réflexion sur une des faces, puis essayer, en tournant l'axe AA', d'amener la coïncidence par réflexion sur la seconde face. Si cela n'est pas possible, il faut modifier la position du cristal au moyen de l'un des deux mouvements de rotation rectangulaires qu'on peut lui donner. Il est évident que si l'on amenait alors la coïncidence en se servant d'un seul de ces deux mouvements, elle cesserait en général de pouvoir être produite avec la première face. Si l'on agissait de même sur celle-ci, la coïncidence n'aurait plus lieu avec la seconde, et il n'est pas certain à priori que les rectifications successives opérées de la sorte convergent vers le résultat désiré, dont elles peuvent au contraire éloigner de plus en plus.

Pour éviter cet inconvénient, il faudrait amener la coïncidence par réflexion sur la seconde face en agissant sur les deux mouvements rectangulaires de manière à ne pas changer la position de la première face par rapport à l'axe AA', ou, en d'autres termes, en combinant les deux mouvements de rotation de manière que leur résultante soit une rotation autour d'une normale à la première face.

Cette règle est sans doute plus aisée à énoncer qu'à appliquer, sauf dans un cas particulier qu'il est toujours facile de réaliser. Supposons que l'une des faces du dièdre ait été placée à peu près perpendiculaire à l'un des deux axes de rotation du support. Après avoir établi la coïncidence au moyen de cette face en agissant sur l'axe de rotation non perpendiculaire, on l'établit avec l'autre face en agissant exclusivement sur l'axe de rotation perpendiculaire à la première. On dérange ainsi très peu la première coïncidence obtenue, et quelques rectifications donnent rapidement les deux coïncidences successives.

Pour l'exactitude de l'observation, il est bon que le point lumineux A et le

point de repère B fassent avec le cristal un triangle sensiblement isocèle; il est bon aussi que l'angle de ce triangle opposé à la base AB soit aussi grand que possible. On réalise cette condition en prenant pour point de repère l'image du point lumineux A par rapport à un miroir placé très près du cristal.

On peut substituer au goniomètre à axe vertical un goniomètre à axe horizontal: l'image et le point de repère, au lieu d'être placés dans un même plan horizontal avec le cristal, sont placés avec celui-ci dans un même plan vertical. Les détails de l'observation sont d'ailleurs absolument les mêmes. L'appareil employé est représenté figure 111.

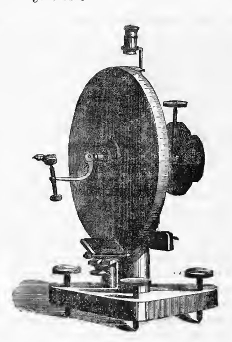


Fig. 111. — Goniomètre à axe horizontal.

On obtient une plus grande exactitude en substituant au point lumineux un faisceau lumineux parallèle produit par une fente vivement éclairée placée au foyer principal d'une lentille; l'image de la fente qui est alors dans les mêmes conditions que si elle venait de l'infini, est observée avec une lunette astronomique. L'exactitude obtenue ainsi est malheureusement le plus souvent illusoire, car les faces cristallines sont rarement planes; elles donnent alors plusieurs images du point lumineux entre lesquelles on est forcé de choisir, un peu arbitrairement, les plus brillantes.

CHAPITRE V

CALCULS CRISTALLOGRAPHIQUES

Pour étudier un cristal, on détermine d'abord par une observation attentive son mode de symétrie que le nombre et l'arrangement des faces permettent en général de déterminer d'une façon assez précise sans recourir à la mesure des angles. On trace ensuite une perspective grossière du cristal, en inscrivant sur cette figure le numéro ou la lettre qu'on donne à chacune des faces, et marquant à côté les détails physiques qui peuvent permettre de les reconnaître et de les retrouver.

On procède alors aux mesures goniométriques, dont on prend note en se servant des signes attribués à chaque face. Lorsque l'on a disposé le cristal sur le goniomètre de manière à pouvoir mesurer l'angle de deux faces, l'axe de rotation de l'appareil est parallèle à l'intersection des deux faces du dièdre, et toutes les faces du cristal parallèles à cette intersection pourront venir se placer en tournant l'axe du goniomètre de manière à rétablir la coïncidence entre l'image et le point de repère. On peut ainsi mesurer, sans déplacer le cristal, les angles que font entre elles toutes les faces qui sont parallèles à une même droite; ces faces sont dites *appartenir à la même zone*. On abrège considérablement les calculs en faisant faire, chaque fois que le cristal est disposé pour la mesure d'un angle, un tour complet à l'appareil, et en notant toutes les faces qui se trouvent dans la zone et les angles qu'elles font entre elles.

Pour voir le nombre de mesures d'angles qu'il faut faire, on emploie un procédé qui rend des services considérables au cristallographe et sur lequel il convient de s'arrêter un peu. La face d'un cristal étant suffisamment connue lorsqu'on en connaît l'orientation dans l'espace, on peut définir cette face par la direction d'une droite qui lui est perpendiculaire. On substitue ainsi, aux plans du polyèdre, des droites plus faciles à représenter et à figurer dans un dessin. Supposons d'un point O quelconque pris dans l'intérieur d'un cristal des normales menées à toutes les faces, normales que nous pourrons désigner par les mêmes symboles que les faces correspondantes; ces droites viendront rencontrer la surface de la sphère ayant O pour centre et l'unité pour rayon, en des points qu'on appelle les pôles des faces. Ces points suffisent pour déterminer le polyèdre; on peut les représenter sur une figure en projetant la surface de la sphère par un des procédés connus. Un de ceux qu'on emploie le plus souvent est la projection stéréographique; on peut employer aussi avec beaucoup d'avantage la projection gnomonique. Ces projections ne représentent, bien entendu, qu'une moitié de la surface de la sphère, mais cela suffit en général.

Si l'on trace une projection grossière de la surface de la sphère, en attribuant

sur le dessin, au pôle de chaque face, la désignation qui caractérise celle-ci, on indiquera quels sont les angles dièdres qui ont été observés; ces angles sont les axes des grands cercles qui joignent les pôles deux à deux. On peut voir ainsi le moment où les mesures d'angles ont été assez multipliées pour que, le pôle d'une face étant placé d'une façon quelconque sur la sphère, la position de tous les autres pôles s'en déduise.

Il ne reste plus qu'à effectuer les calculs qui ont pour but.

1° De déterminer la forme primitive, c'est-à-dire la maille du système réticulaire;

2° De donner à chaque face le symbole qui lui convient.

Détermination de la forme primitive au moyen de notations arbitraires données à certaines faces. — Pour calculer la forme primitive, il faut partir de données arbitraires, choisies comme il suit. On prend les faces les plus importantes du cristal et on leur attribue les notations les plus simples qu'il soit possible de faire. Cette notation arbitraire est appliquée à un aussi grand nombre de faces qu'il est nécessaire pour que la forme primitive soit déterminée. Il va sans dire qu'il faut, dans ces notations arbitraires, qui servent de point de départ, ne pas perdre de vue que lorsqu'on a donné une notation arbitraire à une face, on n'est pas toujours libre de donner une notation complètement arbitraire à une autre face quelconque. Supposons, par exemple, que le cristal appartienne au système orthorhombique; on a appelé m deux faces du cristal; il est clair que toutes les faces du cristal situées dans la même zone ne peuvent recevoir que des symboles g^m ou h^m; une face de la zone, placée symétriquement sur l'angle *aigu* des faces m serait *nécessairement* g^1, une face de la zone placée symétriquement sur l'angle *obtus* des faces m serait nécessairement notée h^1.

Principales formules employées dans les calculs cristallographiques. — Mon intention ne peut être de développer ici d'une façon complète les pro-

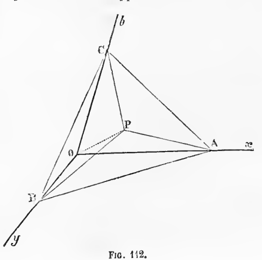


FIG. 112.

cédés au moyen desquels on peut conduire les calculs cristallographiques. Je me contenterai de donner les principales formules et d'indiquer la marche générale.

Soit OP (fig. 112) une perpendiculaire à un plan réticulaire (pqr) qui coupe en A, B, C, les axes coordonnés x, y, z, dont les paramètres sont respectivement a, b, c. Dans les triangles rectangles OPA, OPB, OPC, on a, en appelant Px l'angle de OP avec Ox :

$$\cos \mathrm{P}x = \frac{\mathrm{OP}}{\mathrm{OA}}, \quad \cos \mathrm{P}y = \frac{\mathrm{OP}}{\mathrm{OB}}, \quad \cos \mathrm{P}z = \frac{\mathrm{OP}}{\mathrm{OC}}.$$

Les longueurs OA, OB, OC, sont, comme on l'a vu, inversement proportionnelles à $\frac{a}{p}, \frac{b}{q}, \frac{c}{r}$; on a donc :

(1) $$\frac{\cos \mathrm{P}x}{\frac{p}{a}} = \frac{\cos \mathrm{P}y}{\frac{q}{b}} = \frac{\cos \mathrm{P}z}{\frac{r}{c}}.$$

Soient x, y, z (fig. 113) les points où les axes coordonnés viennent couper la sphère décrite de O comme centre avec l'unité pour rayon; soit XYZ le

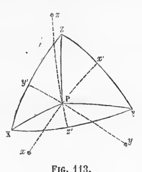


Fig. 113.

triangle polaire de xyz, et P, le point où la normale OP, au plan réticulaire (pqr), vient couper la sphère. On mène l'arc de grand cercle xP qui vient rencontrer normalement en x' le grand cercle YZ, on mène de même zP et yP. On a, dans les triangles rectangles PZx' et PZy' :

$$\sin \mathrm{P}x' = \sin \mathrm{PZ} \sin \mathrm{PZY} = \cos \mathrm{P}x,$$
$$\sin \mathrm{P}y' = \sin \mathrm{PZ} \sin \mathrm{PZX} = \cos \mathrm{P}y,$$

et par conséquent :

$$\frac{\text{in PZX}}{\text{in PZY}} = \frac{\cos \mathrm{P}y}{\cos \mathrm{P}x}.$$

Remplaçant $\frac{\cos Py}{\cos Px}$ par la valeur déduite des équations ci-dessus, il vient en définitive la première des équations qui suivent, dont les deux autres s'établiraient de la même façon :

$$(2)\quad \begin{cases} \frac{\sin PZX}{\sin PZY} = \frac{a}{p} : \frac{b}{q}, \\ \frac{\sin PYX}{\sin PYZ} = \frac{a}{p} : \frac{c}{r}, \\ \frac{\sin PXY}{\sin PXZ} = \frac{b}{q} : \frac{c}{r}. \end{cases}$$

Plans faisant partie d'une même zone. — Tous les plans réticulaires du plan primitif qui font partie d'une même zone peuvent être considérés commet ayant une droite commune qui est l'axe de la zone. On démontre aisément le théorème suivant qui trouve à chaque instant des applications : Si (pqr) et $(p'q'r')$ sont les symboles de deux plans réticulaires, et, si l'intersection de ces deux plans, ou, ce qui revient au même, l'axe de la zone que ces deux plans déterminent a pour symbole $[ghk]$, on a les relations :

$$(5)\quad \begin{cases} g = qr' - q'r, \\ h = rp' - r'p, \\ k = pq' - p'q. \end{cases}$$

La règle mnémonique suivante permet d'écrire immédiatement les valeurs de g, h, k. On écrit deux fois les caractéristiques p, q, r à la suite l'une de

$$\begin{matrix} p \\ p' \end{matrix}\Big| \begin{matrix} q \\ q' \end{matrix} \times \begin{matrix} r \\ r' \end{matrix} \times \begin{matrix} p \\ p' \end{matrix} \times \begin{matrix} q \\ q' \end{matrix}$$

l'autre et dans l'ordre convenu ; on écrit au-dessous, de la même façon, les caractéristiques p', q', r', en plaçant sur la même verticale les caractéristiques se rapportant au même axe coordonné. On supprime la première ligne verticale de ce petit tableau ; on forme la valeur de g en multipliant le premier nombre d'en haut par le deuxième nombre d'en bas et en retranchant de ce produit celui du premier nombre d'en bas avec le deuxième nombre d'en haut ; h et k s'obtiennent de la même façon, en formant les produits croisés d'abord de la deuxième et de la troisième, puis de la troisième et de la quatrième lignes verticales.

Lorsqu'un plan (pqr) fait partie d'une zone $[ghk]$, on a la relation :

$$pg + qh + rk = 0.$$

Lorsqu'un plan (pqr) fait partie de deux zones $[ghk]$ et $[g'h'k']$ on déduit les caractéristiques p, q, r du plan de celle de la zone en suivant la marche qui vient d'être indiquée pour déduire les caractéristiques d'une zone de celles de deux des plans qui en font partie.

Marche générale du calcul. — Supposons que, grâce aux symboles attribués arbitrairement à un certain nombre de faces, on soit arrivé à déterminer la forme primitive du cristal.

Soit P le pôle d'une face du cristal dont on veut calculer les caractéristiques. Les inclinaisons mutuelles des faces du cristal étant connues, on connaît ou on peut calculer, en résolvant un certain nombre de triangles sphériques, les angles que fait P avec une face quelconque du cristal, ou avec les faces de la forme primitive. Soient X, Y, Z les pôles de ces dernières faces et P celui de la face P, on peut supposer connus PX, PY, PZ, et par conséquent PXY, PXZ, etc. Or les relations (2) permettent de calculer p, q, r, ou, plus exactement, les rapports de ces trois nombres, puisqu'on connaît a, b, c.

Lorsque les observations goniométriques auront constaté qu'une face fait partie de deux zones, on en calculera les caractéristiques par le moyen très simple qui a été indiqué plus haut.

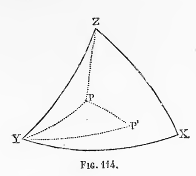


Fig. 114.

On peut se proposer de résoudre le problème inverse de celui dont nous venons d'indiquer la solution, et qui consiste à calculer les angles que forment entre eux deux plans réticulaires appartenant à un cristal dont la forme primitive est connue et dont les caractéristiques sont connues. Soient, par exemple, X, Y, Z (fig. 114), les axes du réseau polaire P, P' les pôles des deux plans (pqr) et $(p'q'r')$. On se propose de calculer l'angle PP'.

On a :

$$\frac{\sin \text{PZY}}{\sin \text{PXZ}} = \frac{\sin \text{PZY}}{\sin (\text{Z} - \text{PZY})} = \frac{b}{q} : \frac{a}{p},$$

$$\frac{\sin \text{PYZ}}{\sin \text{PYX}} = \frac{\sin \text{PYZ}}{\sin (\text{H} - \text{PYZ})} = \frac{c}{r} : \frac{a}{p}.$$

Ces équations font connaître PZY et PYZ. Dans le triangle PYZ où l'on connaît le côté YZ et les deux angles adjacents, on peut calculer PY. On peut de même calculer P'YZ et P'Y. Dans le triangle PP'Y on connaît les deux côtés PY, P'Y et l'angle compris PXP' = P'YZ + PYZ ; on peut donc calculer PP'.

Je terminerai en donnant un exemple de ces calculs.

Exemple de calcul cristallographique. — La figure 115 représente la partie

supérieure d'un cristal de *méionite*. On s'aperçoit aisément que toutes les modifications sont disposées symétriquement par 4 et 8 autour de l'axe vertical, qui se trouve ainsi être un axe de symétrie quaternaire. Le cristal appartient donc au système quaternaire.

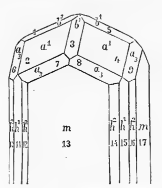


FIG. 115. — Cristal de méionite.

Les mesures d'angles nous donnent les résultats suivants :

	Angles des faces.	Angles des pôles des faces.
13-17 = ...	90°	90°
13-15 = ...	135°	45°
13-14 = ...	154° 26′	26° 34′
2-4 = ...	136° 11′	53° 49′
3-4 = ...	158° 6′	21° 54′
7-8 = ...	150° 16′	29° 44′

On remarque que les faces [**6**, **2**, **3**, **4**] sont situées dans une même zone.
Il en est de même des faces [**6**, **4**, **3**, **13**].
Il en est encore de même des faces [**3**, **8**, **14**].

Nous appelons m le prisme carré très développé dont font partie les faces **13** et **17**. Le prisme carré, beaucoup moins développé, dont font partie les faces **11** et **15**, a par conséquent le symbole h^1.

Quant au prisme octogone **10**, **12**, **14**, **16**, etc., il doit avoir le symbole $h^{\frac{p}{q}}$, et, pour déterminer $\frac{p}{q}$, nous avons la donnée expérimentale $\mathbf{13.14} = m.h^{\frac{p}{q}} = 26°34'$. On représente (fig. 116) la projection de l'hémisphère dont la trace de l'axe quaternaire est le pôle, les pôles des faces m, h^1, $h^{\frac{p}{q}}$ se placent sur le grand cercle qui limite l'hémisphère; le pôle de l'axe coordonné des Z est au centre de l'hémisphère; les pôles des axes des X et des Y sont ceux des faces m. La relation générale connue

$$\frac{\sin \text{PZX}}{\sin \text{PZY}} = \frac{a}{p} : \frac{b}{q}$$

donne ici, à cause de $a = b$, PZX $= 90° -$ PZY et PZY $=$ 13.14 :

$$\text{cotg } (13.14) = \frac{q}{p} = 2{,}000$$

Le prisme octogone a donc pour symbole h^3.

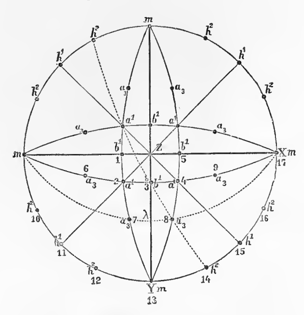


FIG. 116. — Projection stéréographique des pôles du cristal et méionite.

La pyramide quadrangulaire, largement développée, dont font partie les faces 2 et 4, est située sur les angles a, elle a donc pour symbole $a^{\frac{r}{p}}$. Nous prenons arbitrairement $\frac{r}{p} = 1$, pour déterminer la hauteur h du prisme primitif. Nous plaçons les pôles 2 et 4 sur la projection de l'hémisphère, ils doivent être situés sur les diamètres qui passent par h^1.

Nous avons la longueur de l'arc $2.4 = 43° 49'$; le milieu de cet arc est ε en sur le diamètre ZY; dans le triangle rectangle εZ4, nous connaissons l'angle $\varepsilon Z3 = 45°$, et le côté $\varepsilon.4 = \frac{1}{2}\, 2.4 = 21° 54',5$; nous aurons 4.Z par la relation

$$\sin 4.Z = \frac{\sin 2.4}{\sin 45°},$$

d'où

$$4.Z = 31°51'.$$

Dans le triangle rectilatère 4ZY, nous connaissons 4.Z et l'angle 4ZY $= 45°$, nous en déduirons 4YZ par la relation

$$\text{tg } 4.YZ = \text{tg } 4.Z \times \sin 45°,$$

d'où l'on tire

$$4YZ = 23^\circ,43'$$

La relation connue

$$\frac{\sin PYZ}{\sin PYX} = \frac{c}{r} : \frac{a}{p}$$

donne ici, à cause de $PYX = 90^\circ - PYZ = 4YZ$, $r = p = 1$, et faisant $h = c$,

$$\operatorname{tg} 4YZ = \frac{h}{a},$$

d'où

$$\frac{h}{a} = 0{,}4393.$$

La forme primitive est donc complètement déterminée.

La pyramide quadrangulaire, dont font partie les faces **1**, **3**, **5**, est tangente sur les arêtes de la pyramide quadrangulaire a^1. La face **3** est dans une même zone avec

$$17 = m = (100) \qquad \text{et} \qquad 4 = a^1 = (111).$$

On détermine le symbole de l'axe de zone par le procédé connu

$$\begin{array}{c|cccc} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

et l'on trouve pour ce symbole $[0\bar{1}1]$.

La face **3** est aussi dans une zone qui comprend la face **13** $= m$, et la base p qui serait, si elle existait, perpendiculaire à l'axe quaternaire. L'axe de la zone est évidemment parallèle à l'axe des X et a par conséquent pour symbole [100].

Puisque le plan **3** fait partie de deux zones connues, on en détermine les caractéristiques par le procédé connu

$$\begin{array}{c|cccc} 0 & \bar{1} & 1 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{array}$$

et ces caractéristiques sont 0, 1, 1. Le symbole de la face **3** est donc (011) et celui de l'octaèdre b^1.

Il ne reste plus qu'à calculer le symbole du dioctaèdre dont font partie les faces **6**, **7**, **8**, **9**, etc.

La face **8** est dans la zone [4.13], dont le symbole est [101]. Les caractéristiques p, q, r de **8** satisfont donc à la relation

$$p \times \bar{1} + q \times 0 + r \times 1 = 0,$$

ou $p=r$. Le symbole de la face est donc (rqr), et celui de la forme $a_{\frac{r}{r}}$.

Pour calculer $\frac{q}{r}$, nous avons la donnée expérimentale $7.8 = 20°44'$.

Dans le triangle rectangle $\lambda 8Y$, où λ est le milieu de l'arc 7.8, on connaît

$$\lambda.8 = \frac{1}{2}\, 7.8 = 14°52',$$

et l'angle déjà calculé

$$\lambda Y8 = 4\ YZ = 23°43',$$

on peut donc calculer 8Y par la formule

$$\sin 8Y = \frac{\sin \lambda 8}{\sin \lambda Y8},$$

d'où l'on tire

$$8Y = 39°38'.$$

Dans le triangle rectilatère Z8Y, nous connaissons

$$8Y = 39°38' \quad \text{et} \quad 8YZ = 4YZ = 23°43',$$

nous déduirons 8ZY de la formule

$$\operatorname{tg} 8ZY = \operatorname{tg} 8Y . \sin 8YZ,$$

d'où

$$\operatorname{tg} 8ZY = 0{,}33313 \text{ ou sensiblement } \frac{1}{3}.$$

La formule connue

$$\frac{\sin PZY}{\sin PZX}\,\frac{b}{q} = : \frac{a}{p}$$

nous donne ici, à cause de $b=a$, et $PZX = 90° - PZY$.

$$\operatorname{tg} PZY = \frac{q}{p} = 3.$$

Le symbole de la face **8** est donc (131), et celui de la forme est a_3.

On aurait pu éviter ces derniers calculs trigonométriques en se servant de cette donnée de l'observation que **3**, **8**, **14** sont sur une même zone. Le symbole de **3** étant (011), et celui de **14** étant (120), celui de la zone est $[\bar{2}1\bar{1}]$

La face **8** est donc à la fois sur deux zones dont les symboles sont

$$[\bar{2}1\bar{1}] \quad \text{et} \quad [\bar{1}01],$$

d'où l'on déduit pour **8** le symbole **(131)**.

Le cristal de méionite proposé a donc pour forme primitive un prisme carré dont le rapport de la hauteur au côté de la base est

$$\frac{h}{a} = 0,4393.$$

Il est composé des formes simples suivantes :

Le prisme carré de première espèce.......	m
Le prisme carré de seconde espèce.........	h^1
Le prisme octogone......................	h^2
L'octaèdre de première espèce............	b^1
L'octaèdre de seconde espèce.............	a^1
Le dioctaèdre...........................	a_3

Discussion de la forme primitive attribuée au cristal. — Les calculs dont nous venons de donner une idée apprennent qu'en imaginant un certain système réticulaire dont la maille a été calculée, toutes les faces du cristal sont des plans réticulaires de ce système. Mais on ne peut être assuré que le réseau ainsi déterminé est le véritable réseau du cristal. En effet, si a, b, c sont les paramètres du réseau calculé, et si l'on imagine un autre réseau dont les axes coordonnés auront mêmes directions, mais dont les paramètres seront ka, $k'b$, $k''c$, k, k' et k'' étant des nombres entiers quelconques, le système de plans réticulaires du deuxième réseau sera le même que celui des plans du premier; les deux réseaux résoudront donc également le problème. La seule différence entre les deux solutions sera qu'avec l'une, les caractéristiques d'un plan du cristal seront p, q, r, tandis qu'elles seront p', q', r' avec la seconde. Or, on admet que le vrai réseau du cristal doit être tel que les caractéristiques des formes simples les plus importantes du cristal sont les plus simples possibles. Cette condition laisse encore beaucoup d'indétermination dans le problème; il est clair, en effet, que lorsqu'on a plusieurs formes importantes, une solution qui donnera, pour l'une, des caractéristiques très simples, pourra compliquer beaucoup celles d'une autre forme. On sera donc conduit à apprécier le degré d'importance des diverses formes simples, et une semblable appréciation ne peut conduire à des résultats d'une précision rigoureuse.

Dans cette discussion on fait entrer en ligne de compte les conditions dans lesquelles se forme le cristal. Lorsque, par exemple, malgré la variation de ces conditions, une même forme simple se montre constamment, on en conclura que l'importance en est très grande. On peut penser aussi que les formes ont d'autant plus de développement dans un même individu cristallin qu'elles sont plus importantes.

Les propriétés physiques des diverses faces du cristal peuvent aussi être étudiées avec fruit. Celles parallèlement auxquelles le cristal tend à se fissurer, et qui sont appelées plans de clivage, sont considérées comme ayant une importance exceptionnelle et d'autant plus grande que le clivage est plus facile. Les plans parallèlement auxquels les cristaux s'accolent d'une facon particulière, et qu'on appelle plans d'hémétropie, sont aussi considérés comme importants; nous en parlerons plus loin.

La relation, à laquelle on s'efforce de satisfaire, entre la simplicité des caractéristiques et l'importance physique des faces, peut être considérée comme un fait d'expérience, car dans les cristaux dont la forme primitive paraît déterminée avec le plus de certitude, elle se trouve réalisée. Elle est d'ailleurs fondée en théorie sur la relation qui existe entre l'écartement des strates déterminées par un système de plans réticulaires parallèles et la petitesse (ou la simplicité) des caractéristiques de ces plans. On conçoit en effet qu'un plus grand écartement des strates correspond à une cohésion moindre entre les plans qui limitent la strate, et que c'est par conséquent parallèlement à ces plans que le cristal tendra à se fissurer ou à se limiter.

La règle dont il vient d'être question, malgré les exceptions auxquelles elle est soumise, malgré la marge assez étendue qu'elle laisse à l'arbitraire, permet, dans la plupart des cas, de serrer d'assez près le problème. On peut d'ailleurs l'appuyer ou la contrôler par d'autres considérations très diverses, telles que l'isomorphisme probable avec d'autres cristaux connus, etc.

On voit qu'après les calculs mathématiques, doit venir une discussion qui ne peut même pas aboutir à un résultat absolument certain, et qu'on doit considérer comme toujours ouverte. Mais cette discussion n'ébranle en rien les résultats du calcul. De la forme primitive qu'on a trouvée, on peut en effet déduire immédiatement et très simplement toutes les autres formes primitives possibles, au nombre desquelles est comprise celle qui est la vraie.

Les chimistes reconnaîtront là les difficultés qui se présentent à eux dans la détermination des poids atomiques des corps simples. Cette détermination comprend d'abord la période qu'on peut appeler mathématique, remplie par l'analyse des composés divers de ce corps; le poids atomique est fixé en attribuant arbitrairement une certaine formule à l'un de ces composés. C'est ainsi qu'en cristallographie, après les observations goniométriques et l'attribution arbitraire de certains symboles à des formes simples, on arrive à calculer la forme primitive du cristal.

Puis vient pour le chimiste la période de la discussion. Il prend pour le poids atomique vrai un multiple de celui qu'il avait trouvé d'abord, tellement choisi que tous les composés du corps aient des formules d'autant plus simples qu'ils sont plus importants. Le cristallographe substitue de même à la forme primitive adoptée tout d'abord une autre forme dont les paramètres sont des multiples entiers de ceux de la première, tellement choisis que les symboles des diverses faces soient d'autant plus simples que ces faces sont plus importantes.

Enfin le chimiste ne s'en tient pas à cette règle souvent contradictoire; il la contrôle et la rectifie au besoin en faisant appel à des considérations multiples, telles que : isomorphisme, chaleurs spécifiques, analogie de formules des composés semblables, densité de vapeurs, etc. Le cristallographe a aussi une discussion semblable à entreprendre, et ni pour lui, ni pour le chimiste, la discussion ne peut jamais être considérée comme absolument close, parce que ni pour l'un ni pour l'autre l'objet qu'il s'agit de définir n'est directement observable.

CHAPITRE VI

HÉMITROPIE

Deux individus cristallins d'une même substance peuvent s'assembler entre eux et s'accroître simultanément, bien que l'orientation relative de leurs axes cristallographiques soit différente.

Ce groupement est soumis à la règle suivante :

« *Les deux individus s'accolent suivant un certain plan qui est un plan réticulaire commun aux deux cristaux.* »

Cette condition peut être remplie de deux manières différentes :

1° Si l'on appelle C et C′ les deux cristaux accolés suivant le plan P, l'orientation du cristal C′ est telle qu'elle deviendra identique à celle du cristal C si l'on fait tourner C′ d'une demi-révolution autour d'une normale à P. On comprend en effet qu'alors C et C′ ont un plan réticulaire commun ; car, en faisant faire, au réseau plan à maille parallélogrammique contenu dans P et appartenant au cristal C′, un demi-tour autour d'une normale à P (que l'on peut toujours supposer menée par un nœud), tous les nœuds, du plan sont évidemment restitués.

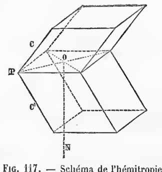


Fig. 117. — Schéma de l'hémitropie perpendiculaire

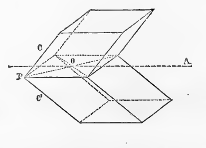


Fig. 118. — Schéma de l'hémitropie parallèle.

2° Si le réseau plan de P possède un axe de symétrie binaire L, qui n'est pas un axe de symétrie de l'édifice cristallin, l'orientation de l'édifice cristallin C′ peut être celle qui est obtenue en faisant tourner le prolongement de C d'une demi-révolution autour de L. En effet dans cette rotation les nœuds du plan P sont restitués par hypothèse.

On voit que, dans le premier mode d'hémitropie, qui est le plus fréquent, l'axe d'hémitropie est perpendiculaire au plan d'assemblage, et les deux individus cristallins occupent des positions symétriques par rapport à ce plan.

Dans le deuxième mode d'hémitropie, l'axe d'hémitropie est parallèle au plan d'assemblage.

La figure 117 est un schéma du premier mode; ON est la normale sur le centre de la base commune P des deux cristaux; on voit qu'en faisant tourner C′ de 180° autour de ON, la base P est restituée et le cristal C′ vient se placer dans le prolongement du cristal C.

La figure 118 est un schéma du deuxième mode. On a supposé que la base P est un rectangle. Chaque côté du rectangle est alors un axe binaire non pas du cristal, mais du réseau plan de la base P. La ligne OA menée par le centre de la base commune P, parallèlement à l'un des côtés de cette base, est l'axe d'hémitropie. Le cristal C′ est symétrique de C par rapport à l'axe de symétrie OA, et non plus, comme dans le premier cas, par rapport à la base commune. En faisant tourner le cristal C′ de 180° autour de OA la base P est restituée, et le cristal C′ vient non pas comme dans le premier cas se placer dans le prolongement de C, mais bien coïncider avec C′.

On peut donner au premier mode le nom d'*hémitropie perpendiculaire;* au deuxième mode celui d'*hémitropie parallèle.*

On désigne aussi souvent tous les groupements par le nom de *mâcles.*

Exemples du premier mode d'hémitropie ou mode perpendiculaire. — Dans le système cubique l'hémitropie perpendiculaire la plus fréquente se fait autour

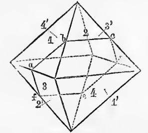


Fig. 119. — Cristal octaédrique des pinelle, horizontale.

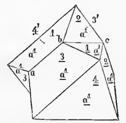


Fig. 120. — Cristal de spinelle. — Hémitropie perpendiculaire autour d'une normale à a^1.

d'une normale à la face de l'octaède a^1. La figure 120 montre un exemple de cette mâcle fourni par des cristaux de spinelle.

Pour que l'on puisse se faire une idée plus nette de la position relative des deux moitiés du cristal séparées par le plan d'hémitropie, on a représenté (fig. 119) un cristal octaédrique et non hémitrophe de spinelle. On l'a coupé en deux parties égales par un plan *a b c d e f* parallèle à l'une des faces de l'octaèdre et l'on a assigné un numéro d'ordre à chacune de ces faces.

On suppose immobile la portion du cristal située derrière le plan de coupe; et la portion antérieure est supposée tourner de 180 degrés autour d'une normale à ce plan menée par le centre; les positions relatives de la portion immobile et de la portion mobile du cristal sont alors celles des deux parties d'un cristal mâclé. Il suffit d'ailleurs de faire tourner la partie mobile d'un angle de 60 de-

grés seulement, car une rotation ultérieure de 120 degrés autour de la normale, qui est un axe ternaire du cristal, ne changerait rien à la position relative des diverses faces.

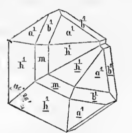
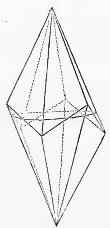


Fig. 121. — Cristal d'étain oxydé. — Hémitropie perpendiculaire autour d'une normale à b^1.

Les numéros d'ordre placés dans la figure 119 sur les faces de la partie supposée immobile sont les mêmes que ceux de la figure 120. Les numéros (soulignés) placés sur la partie du cristal qu'on suppose avoir tourné de 60 degrés indiquent les positions que sont venues prendre, après le mouvement, les parties mobiles des diverses faces. La face 1 est ainsi la position qu'a prise, après la rotation de 60 degrés, la partie mobile de la face 1.

Dans le système quadratique, l'hémitropie perpendiculaire a pour plan d'assemblage une face d'un des octaèdres a^1 ou b^1. La figure 121 montre un cristal d'étain oxydé mâclé autour d'une normale à b^1.



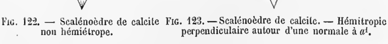


Fig. 122. — Scalénoèdre de calcite non hémiétrope.

Fig. 123. — Scalénoèdre de calcite. — Hémitropie perpendiculaire autour d'une normale à a^1.

Dans le système rhomboédrique on a des mâcles parallèles à a^1, c'est-à-dire au plan perpendiculaire à l'axe ternaire. La figure 122 montre un cristal de calcite composé du scalénoèdre b^2 ; la figure 123 montre un cristal ayant la même forme que dans la figure précédente, mais mâclé parallèlement à a^1.

Un des exemples les plus intéressants est fourni dans le système triclinique par l'albite et tous les feldspaths analogues. L'albite étant triclinique, la face p n'est pas perpendiculaire à g^1 ; l'angle des faces pg^1 à gauche est égal à $180° - 93° 36'$. A un cristal d'albite s'accole un autre cristal ayant g^1 pour face d'hémitropie ; la face p supérieure de ce cristal est symétrique de la face p du premier par rapport à la face g^1, on aura donc $p\underline{p} = 180° - 2 \times 93° 36' = -7° 12'$; c'est-à-dire que les deux faces p et $\underline{p}$ forment comme une gouttière dont les deux plans se distinguent bien l'un de l'autre lorsque l'on fait jouer le cristal à la lumière.

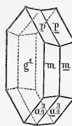


Fig. 124. — Cristal hémitrope d'albite.

Il arrive très souvent dans l'albite que, au lieu d'avoir seulement deux cristaux accolés, il y en a un nombre très considérable, chacun de ces cristaux étant en même temps très mince ; on a alors un cristal assez large dont la base p, moyenne en quelque sorte entre les deux positions qu'elle a dans deux cristaux adjacents, semble normale à g^1. Cette face est formée d'une série de petites gouttières très fines formant comme des stries très nettes qui se décèlent par les jeux de la lumière. Il faut remarquer que le cristal composé a alors dans son ensemble la symétrie des cristaux clinorhombiques ; les mâcles successives ont ainsi rapproché le cristal dissymétrique d'albite d'une symétrie plus élevée.

Mâcle du deuxième type ou hémitropie parallèle. — On peut citer comme exemple la mâcle du cuivre gris. Le cuivre gris est cubique et possède l'hémiédrie tétraédrique. Le plan d'hémitropie est un plan du trapézoèdre a^1 ; ce plan est parallèle à un axe ternaire ; des deux cristaux associés suivant a^1, l'un viendrait coïncider avec l'autre après une rotation de 180 degrés autour d'une parallèle à l'axe ternaire menée dans le plan d'hémitropie. Il serait aisé de voir que cet axe ternaire est un axe binaire du réseau plan du plan a^2.

Les hémitropies parallèles peuvent encore se produire autour d'un axe qui n'est qu'*approximativement* un axe de symétrie du réseau du plan d'hémitropie. C'est ce qui se produit pour l'orthose ; dans cette substance, le réseau du plan g^1 est formé par des parallélogrammes très peu différents d'un rhombe et dont la hauteur du prisme est une diagonale ; cette hauteur est donc presque un axe de symétrie du réseau plan. Aussi voit-on fréquemment les cristaux d'orthose mâclés comme le représente la figure 125, dans laquelle un des cristaux a tourné, par rapport à l'autre, de 180 degrés autour d'une droite parallèle à la hauteur du risme. Dans cette mâcle, les cristaux, au lieu d'être séparés nettement par le

plan d'hémitropie, se pénètrent toujours plus ou moins. Cette pénétration mutuelle est due à une cause plus générale dont nous allons parler.

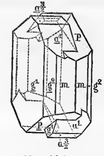


Fig. 125. — Cristal d'orthose possédant l'hémitropie parallèle autour de l'arête m/m.

Groupements des cristaux à forme limite. — Un individu cristallin acquiert, par l'hémitropie perpendiculaire, un plan de symétrie; par l'hémitropie parallèle, un axe de symétrie binaire. Mais ce plan ou cet axe de symétrie est unique et ne se répète pas, comme les éléments de symétrie du réseau, en tous les points du cristal.

Cet accroissement de symétrie devient surtout manifeste lorsque l'hémitropie se répète plusieurs fois dans le même individu. C'est ce qu'on voit par exemple dans les cristaux d'albite formés par des mâcles répétées parallèlement à g^1. Si l'on suppose très minces les lames cristallines comprises entre deux plans d'hémitropie successifs, le cristal ne se distingue plus d'un cristal clinorhombique que par les stries qu'il porte sur sa face p, et l'on conçoit que ces stries elles-mêmes pourraient disparaître si l'épaisseur des lames cristallines était du même ordre de grandeur que celle des strates du réseau. La tendance constante des cristaux d'albite à former des mâcles très répétées parallèlement à g^1, peut donc être regardée comme une tendance du cristal anorthique d'albite à prendre la symétrie clinorhombique. Une semblable tendance, qui s'explique d'ailleurs naturellement par l'accroissement de stabilité qu'une plus grande symétrie communique à l'édifice cristallin, se retrouve dans un très grand nombre de substances cristallisées.

Elle est très apparente dans toute une classe de corps orthorhombiques dont les faces m de la forme primitive forment entre elles un angle voisin de 120 degrés. Le réseau est alors à peu près celui d'un cristal hexagonal. Or, on remarque que les cristaux de ces substances sont très souvent formés par des groupements multiples de cristaux donnant au groupement une symétrie plus parfaitement hexagonale. C'est ainsi que trois prismes peuvent se grouper de manière que leurs sections droites aient leurs angles obtus accolés; le groupement figurera un cristal unique formé par un prisme hexagonal.

On peut avoir encore 6 cristaux groupés par leur angle aigu; le groupement pourra encore figurer un prisme hexagonal unique, si chacun des 6 cristaux est coupé par un plan g^1.

On voit, par cet exemple particulier, que des cristaux qui, d'après leur appa-

rence extérieure, paraissent formés par un seul individu cristallin, sont en réalité formés intérieurement par des groupements multiples de plusieurs individus dont l'orientation n'est pas la même.

De semblables groupements sont toujours formés par des substances à *forme limite*. On désigne sous ce nom des substances dont l'édifice cristallin s'approche, sans l'atteindre complètement, d'un mode donné de symétrie. Les substances dont la forme primitive est un prisme rhomboïdal de 120 degrés sont dans ce cas, et la forme limite dont elles approchent possède la symétrie hexagonale, tandis que le réseau n'a réellement que la symétrie terbinaire. On peut avoir de même des cristaux rhombiques à forme limite quadratique, si l'angle des faces m est voisin de 90 degrés, etc.

Les groupements des cristaux à forme limite obéissent toujours à cette loi très simple : Si A est un axe de symétrie d'ordre n, n'appartenant pas à la substance considérée, mais appartenant à la forme limite dont elle approche, il y a tendance au groupement des n orientations du réseau, obtenues en faisant tourner ce réseau de $\frac{2\pi}{n}$ autour de A.

Dans le groupement des substances terbinaires à forme limite hexagonale, par exemple, l'axe vertical du prisme est quasi-hexagonal ; on peut donc avoir des groupements de 3 orientations obtenues par rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de cet axe ou de 6 orientations obtenues par rotation de $\frac{2\pi}{6}$ autour du même axe. Il peut se produire des groupements beaucoup plus complexes, mais satisfaisant toujours à la même loi.

Soit, par exemple, une substance dont le réseau presque cubique est en réalité rhombique. Nous supposons, pour qu'il en soit ainsi, que la base du prisme primitif est la face même du dodécaèdre rhomboïdal, l'axe vertical ayant une longueur égale à celle de l'axe binaire du cube (normal, on le sait, à la face du dodécaèdre). De cette façon, il est aisé de voir que la pyramide $Oqtq't'$ (fig. 125) qui a pour base une face du dodécaèdre et pour sommet le centre, peut être regardée comme un cristal de la substance considérée, limitée par la base p et par 4 des faces de l'octaèdre b 1/2 (fig. 126) ; ces notions se rapportent aux axes du réseau rhombique. Donnons à cette pyramide toutes les positions compatibles avec la symétrie des axes cubiques, le rhombe $qt'qt'$ viendra coïncider avec chacun des rhombes du dodécaèdre, qui pourra ainsi être considéré comme formé par la juxtaposition de 12 pyramides égales à $Oqt'qt'$.

D'après la définition même du réseau cubique, il est clair que les réseaux de ces 12 pyramides sont identiques et se continuent l'un l'autre, sans solution de continuité. L'orientation des molécules dans chacune des pyramides sera aussi la même, mais à la condition expresse que chacune de ces molécules ait la symétrie cubique. Si elles n'ont que la symétrie rhombique, leurs orientations seront en général distinctes d'une pyramide à une autre. On conçoit donc la possibilité qu'un cristal, dont tout l'extérieur est celui d'un dodécaèdre rhomboïdal régulier, soit formé par la juxtaposition des 12 (ou plutôt des 6, car les pyramides qui ont pour bases des rhombes parallèles ont même orientation)

orientations différentes que peut prendre un édifice cristallin à symétrie terbinaire mais quasi-cubique.

Ce curieux mode de groupement se rencontre dans la boracite et certaines variétés de grenat, celle qu'on nomme ouvarowite par exemple.

Les groupements de cette nature ne peuvent plus être constatés que par l'étude des phénomènes optiques, puisque les polyèdres extérieurs peuvent avoir rigoureusement la symétrie cubique.

Dans ces groupements, les cristaux constituants peuvent être nettement séparés les uns des autres par des plans analogues aux plans d'hémitropie. Ils peuvent

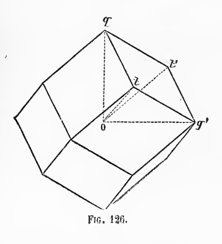


Fig. 126.

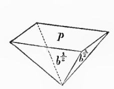


Fig. 127.

aussi être plus ou moins enchevêtrés les uns dans les autres, puisque le réseau varie à peine lorsqu'on passe d'un cristal à un autre. Cet enchevêtrement peut même être tellement intime que, dans un très petit volume, il y ait, quel que soit le point du cristal où il ait été pris, parties égales des cristaux constituants. Il est clair que l'individu cristallin composé paraît alors posséder rigoureusement la symétrie de la forme limite. La seule différence qui séparera en effet cet individu d'un autre véritablement symétrique, c'est que dans ce dernier la molécule cristalline est simple, tandis que, dans le premier, cette molécule (en appelant toujours ainsi la portion de matière qui se répète périodiquement identique à elle-même) est composée d'un groupement plus ou moins complexe de molécules simples.

On conçoit donc qu'il puisse y avoir, pour une même substance à forme limite, des modes de cristallisation différents. Supposons, pour fixer les idées, une substance rhombique à forme limite cubique. On pourra avoir :

1° Des individus cristallins formés par une seule orientation du réseau, et à symétrie purement rhombique ;

2° Des individus formés par le groupement des 6 orientations, plus ou moins enchevêtrées entre elles, du réseau rhombique ; ils formeront une sorte de transition au troisième mode ;

3° Des individus dans lesquels les diverses orientations du réseau seront inti-

mement enchevêtrées les unes dans les autres, et qui présenteront alors la symétrie cubique.

Si l'on n'observe que les individus du 1er et du 3e mode, on pourra dire que la substance a deux formes primitives cristallines incompatibles; ce que l'on exprime encore en lui appliquant l'épithète de *dimorphe*. On constatera d'ailleurs que la forme la plus symétrique est la forme limite de celle qui l'est le moins. C'est en effet la relation que l'on a habituellement constatée entre les diverses formes des substances dimorphes.

CHAPITRE VII

DIMORPHISME

On appelle dimorphes ou polymorphes, les substances qui cristallisent avec deux ou plusieurs formes primitives incompatibles. En général, ces formes primitives ont des modes de symétrie différents. La forme primitive la plus symétrique est presque toujours, comme on l'a remarqué depuis longtemps, une forme limite de celle qui l'est le moins. Cette circonstance tend à faire croire que, au moins dans la plupart des cas, le dimorphisme doit être rapporté à la cause qu a été indiquée plus haut.

Le tableau suivant, emprunté pour la plus grande partie à Rammelsberg, contient presque toutes les substances dimorphes connues. On y remarquera que quelques-unes d'entre elles sont non seulement dimorphes, mais encore trimorphes.

NOMS.		FORMULES CHIMIQUES.	SYSTÈMES CRISTALLINS.	AXES CRISTALLOGRAPHIQUES		ANGLE DES AXES CRISTALLOGRAPHIQUES.	DENSITÉ
				HORIZONTAUX.	VERTICAUX.		
I. — SUBSTANCES DIMORPHES POUR LESQUELLES LE SYSTÈME CRISTALLIN LE PLUS SYMÉTRIQUE EST LE SYSTÈME CUBIQUE.							
Carbone	Diamant	C.	Cubique.	»	»	»	3.55
	Graphite		Hexagonal.	1	1.386	»	2.30
Zinc sulfuré	Blende	ZnS.	Cubique.	»	»	»	4
	Wurzite		Hexagonal.	1	0.825	»	3.98
Fluosilicate d'ammoniaque		Am^2SiFl^6.	Cubique.	»	»	»	»
			Hexagonal.	1	0.827	»	»
Argent sulfuré		Ag^2S.	Cubique.	»	»	»	7.3
			Orthorhombique.	0.6886 1	0.9945	»	7.19 à 7.24
Cuivre sulfuré		Cu^2S.	Cubique.	»	»	»	5.98
			Orthorhombique.	0.582 1	0.971	»	5.8
Antimoine oxydé	Sénarmontite	Sb^2O^3.	Cubique.	»	»	»	5.3
	Valentinite		Orthorhombique.	1.3942 1	1.414	»	5.6
Arsenic oxydé		As^2O^3.	Isodimorphe de Sb^2O^3.	»	»	»	»
Fer sulfuré	Pyrite	FeS^2.	Cubique.	»	»	»	5.1
	Marcasite		Orthorhombique.	1.329 1	1.574	»	4.86
Oxalate de chrome et de soude		$Na^6Cr^2C^{12}O^{24} + 9$ aq.	Cubique.	»	»	»	»
			Clinorhombique.	1.387 1	1.2012	79° 36′	»
Zinc		Zn.	Cubique?	»	»	»	»
			Quadratique.	1	0.326	»	»

NOMS.	FORMULES CHIMIQUES.	SYSTÈMES CRISTALLINS.	AXES CRISTALLOGRAPHIQUES HORIZONTAUX.	AXES CRISTALLOGRAPHIQUES VERTICAUX.	ANGLE DES AXES CRISTALLOGRAPHIQUES.	DENSITÉ.
II. — SUBSTANCES DIMORPHES POUR LESQUELLES LE SYSTÈME CRISTALLIN LE PLUS SYMÉTRIQUE EST LE SYSTÈME RHOMBOÉDRIQUE.						
Azotate de potasse	$KAzO^3$.	Rhomboédrique.	1	0.825	»	»
		Orthorhombique.	0.584 1	0.703	»	2.26
Chaux carbonatée.. { Calcite	$CCaO^3$.	Rhomboédrique.	1	0.854	»	2.7
Aragonite		Orthorhombique.	0.621 1	9.720	»	2.9
Silice { Quartz	SiO^2.	Rhomboédrique.	1	1.100	»	2.66
Tridymite		Rhomboédrique.	1	1.638	»	2.3
Asmanite		Orthorhombique.	0.573 1	1.899	»	2.24
III. — SUBSTANCES DIMORPHES POUR LESQUELLES LE SYSTÈME CRISTALLIN LE PLUS SYMÉTRIQUE EST LE SYSTÈME QUADRATIQUE.						
Acide titanique. { Rutile	TiO^2.	Quadratique.	1	0.911	»	4.26
Anatase		Quadratique.	1	0.888	»	3.88
Brookite		Orthorhombique.	0.242 1	1.936	»	4 14
Tantalate de fer. { Tapiolite	$FeTa^2O^6$.	Quadratique.	1	0.646	»	»
Tantalite		Orthorhombique.	0.818 1	0.821	»	»
Iodure de mercure. { Rouge	HgI^2.	Quadratique.	1	1.995	»	6.32
Jaune		Orthorhombique.	0.643 1	0.919	»	»
Sulfate de nickel	$NiSO^4 + 6aq$.	Quadratique.	1	1.906	»	»
		Clinorhombique.	1.372 1	1.675	81° 43′	»

NOMS.	FORMULES CHIMIQUES.	SYSTÈMES CRISTALLINS.	AXES CRISTALLOGRAPHIQUES		ANGLE DES AXES CRISTALLOGRAPHIQUES.	DENSITÉ.
			HORIZONTAUX.	VERTICAUX.		
IV. — SUBSTANCES DIMORPHES POUR LESQUELLES LE SYSTÈME CRISTALLIN LE PLUS SYMÉTRIQUE EST LE SYSTÈME ORTHORHOMBIQUE.						
Soufre................................	S	Orthorhombique.	0.81 1	1.90	»	2.05 à 2.07
		Clinorhombique.	0.996 1	0.9998	84° 14′	1.96 à 1.98
Sulfate de magnésie........................	$MgSO^4 + 7aq.$	Orthorhombique.	0.99 1	0.571	»	1.68
		Clinorhombique.	1.17 1	1.53	76° 33′	»
Sulfate de cérium..........................	$CeSO^4 + 3aq$	Orthorhombique.	0.961 1	0.875	»	»
		Clinorhombique.	1.465 1	1.882	»	»
Iodate de potasse..........................	$(KH)IO^3.$	Orthorhombique.	0.871 1	1.114	»	»
		Clinorhombique.	1.149 1	2.622	83° 4′	»
		Clinorhombique.	0.856 1	1.295	81° 16′	»
Silicate d'alumine. { Andalousite............	$Al^2SiO^5.$	Orthorhombique.	0.986 1	0.702	»	3.16
{ Disthène.............		Anorthombique.	»	?	»	3.66
Sulfate d'ammoniaque et de lithine.........	$(Am^2,Li^2)SO^4.$	Orthorhombique.	0.577 1	0.861	»	»
		Orthorhombique.	0.583 1	0.598	»	»
Phosphate de soude.........................	$H^2NaPO^4 + aq.$	Orthorhombique.	0.817 1	0 50	»	»
		Orthorhombique.	0.934 1	0.957	»	»
V. — SUBSTANCES DIMORPHES POUR LESQUELLES LE SYSTÈME CRISTALLIN LE PLUS SYMÉTRIQUE EST LE SYSTÈME CLINORHOMBIQUE.						
Acétate de lithine.........................	$Li^2C^4H^4O^6.$	Clinorhombique.	1.198 1	1.676	78° 40′	»
		Anorthique.	0.828 1	0.581	»	»
Chlorure de manganèse......................	$MnCl^2 + 4aq.$	Clinorhombique.	0.1525 1	0.6445	80° 35′	»
		Clinorhombique.	0.1409 1	1.6406	69° 13′	»
Mellite d'ammoniaque.......................	$Am^2C^4O^4 + 3aq.$	Clinorhombique.	1.457 1	0.775	89° 40′	2.04
		Clinorhombique.	1.186 1	1.2955	83° 15′	»

En général, les propriétés physiques des deux formes cristallines d'une même substance dimorphe sont peu différentes. C'est ce qu'on peut voir, sur le tableau ci-joint, en consultant la colonne des densités. Le carbone est le seul corps pour lequel la différence de densité entre les deux états soit notable.

Les propriétés chimiques ne paraissent également subir que de légères modifications; cependant la résistance aux actions chimiques, ou ce qu'on pourrait appeler la stabilité chimique, n'est pas la même pour les diverses variétés. En général, il semble que la forme la plus stable est la plus symétrique; c'est ce qui a lieu pour le carbone, pour le sulfure de fer, pour le soufre. Cela se conçoit aisément, car il paraît évident que la tendance vers la symétrie, dont le dimorphisme est le résultat, n'est que l'expression de la tendance mécanique vers une stabilité plus grande.

Du reste, l'ordre de stabilité entre les deux formes cristallines d'une même substance peut varier avec la température, comme on le constate pour le soufre.

En général, un corps dimorphe, en passant d'une forme à une autre, absorbe ou dégage de la chaleur. L'aragonite prismatique, en se transformant en calcite rhomboédrique, dégage 71 calories (Favre et Silbermann).

CHAPITRE VIII

ISOMORPHISME

Beaucoup de substances, que l'on dit isomorphes, possèdent, à quelques minutes près, la même forme cristalline. Cela pourrait être une rencontre fortuite, bien qu'une pareille rencontre soit peu vraisemblable; mais cette hypothèse doit être évidemment écartée, car presque toujours des analogies chimiques étroites accompagnent cette quasi-identité de forme.

Le tableau suivant montre quelques-unes des nombreuses séries connues de substances isomorphes.

NOMS.	FORMULES CHIMIQUES.	SYSTÈMES CRISTALLINS.	AXES CRISTALLOGRAPHIQUES.	POIDS MOLÉCULAIRE.	DENSITÉ.	VOLUME MOLÉCULAIRE.
Corindon	Al^2O^3.	Rhomboèdre.	1.3624 axe vertical.	102.6	4	25.6
Oligiste	Fe^2O^3.	Id.	1.3655	160	5.3	30.2
Ilménite	$FeTi^2O^3$.	Id.	1.33458		»	»
Rutile	Ti^2O^4.	Quadratique.	0.6442	80	4.25	19
Cassitérite	Sn^2O^4.	Id.	0.6724	150	6.9	21.8
Zircon	$SiZrO^4$.	Id.	0.6404	91	4.5	20.2
Azotate de potasse	$KAzO^3$.	Quadratique.	0.8265?	»	»	»
Azotate de soude	$NaAzO^3$.	Rhomboèdre.	0.8276	46	2.26	37.6
Calcite	$CaCO^3$.	Id.	0.8518	100	2.72	36.8
Sidérose	$FeCO^3$.	Id.	0.8185	116	3.8	30.6
Giobertite	$MgCO^3$.	Id.	0.8095	125	3.0	28.4
Smithsonite	$ZnCO^3$.	Id.	0.8064	84	4.4	28
			a : b : c			
Salpêtre	$KAzO^3$.	Rhombique.	1.712 : 1 : 1.203	101	2.09	48.3
Withérite	$BaCO^3$.	Id.	1.676 1.245	197	4.3	45.8
Cérusite	$PbCO^3$.	Id.	1.642 1.183	267	6.64	41.3
Strontianite	$SrCO^3$.	Id.	1.639 1.185	148	3.6	41.1
Aragonite	$CaCO^3$.	Id.	1.589 1.144	100	2.9	34.5

L'examen de ce tableau montre, d'une manière incontestable, qu'en généra les corps isomorphes ont une formule chimique analogue et ne diffèrent que par le remplacement, dans cette formule, des atomes d'un corps simple ou composé par ceux d'un autre corps, simple ou composé, chimiquement analogue.

Cette règle a joué, dans le développement de la science chimique, un rôle considérable, car elle a guidé très souvent dans le choix de la formule qu'il convient de donner à certains composés, et par conséquent dans le choix à faire entre tous les multiples d'un même nombre qui peuvent représenter le poids atomique d'un corps simple.

La raison qui a fait donner au seul oxyde d'aluminium que l'on connaisse la formule Al^2O^3, est l'isomorphisme de cet oxyde avec Fe^2O^3, dont la formule est fixée par celle que l'on attribue à l'autre oxyde FeO. La formule FeO est d'ailleurs assurée par l'isomorphisme de CO^2FeO avec CO^2MgO, CO^2MnO, CO^2ZnO, CO^2CaO.

Cependant l'analogie des formules chimiques de deux corps isomorphes n'est pas toujours aussi évidente. C'est ainsi que Fe^2O^3 est isomorphe avec TiO^2FeO. Cet isomorphisme semble anomal si l'on écrit la formule du fer titané sous la forme dualistique qu'on vient d'employer. Il rentre au contraire dans la règle, si on l'écrit $TiFeO^3$; la formule ne diffère plus que par le remplacement de Fe par Ti, atomes simples qui jouent bien, au point de vue cristallin, un rôle identique, car Ti^2O^3 est isomorphe avec Fe^2O^3. Cet exemple pourrait être invoqué, s'il en était besoin, comme une condamnation des formules dualistiques.

Il n'est point aussi facile, au premier abord, de comprendre l'isomorphisme, pourtant très parfait, du carbonate de chaux et de l'azotate de soude. Mais si l'on écrit la formule de l'azotate de soude, en prenant $Az = 14$, $Na = 23$, $O = 16$, on a Az^2O^5,Na^2O ou $Az^2Na^2O^6$, ou encore, en dédoublant ce poids moléculaire, $NaAzO^3$, qui s'éloigne beaucoup moins de la formule $CCaO^3$. L'isomorphisme de ces deux composés démontre seulement que le groupement CCa équivaut, au point de vue cristallin, au groupement NaAz.

C'est ainsi encore que les feldspaths anorthite ($2SiO^2,Al^2O^3CaO$) et albite ($6SiO^2,Al^2O^3Na^2O$), qui sont isomorphes, peuvent être écrits :

$$Si^2Al^2CaO^8 \quad \text{et} \quad Si^3AlNaO^8,$$

ce qui montre qu'au point de vue cristallin le groupement SiNa équivaut au groupement AlCa.

Volumes moléculaires. — Égalité approximative des volumes moléculaires des substances isomorphes. — Deux substances sont isomorphes lorsqu'elles ont des formes primitives sensiblement identiques. La forme primitive est un prisme semblable à celui qui sert de maille au réseau cristallin, le rapport de similitude étant d'ailleurs quelconque, puisque les grandeurs absolues des paramètres de la maille sont ignorées, et qu'on ne connaît que leurs rapports.

L'isomorphisme des deux substances cristallines, tel qu'il a été défini plus haut, n'exige pas la quasi-identité des mailles des deux réseaux, mais seulement

la quasi-similitude de ces deux mailles, le rapport de similitude pouvant d'ailleurs être quelconque.

Or, on peut connaître, par des données d'observation, ce rapport de similitude, au moins dans une certaine mesure. En effet, le réseau cristallin peut être considéré comme ayant une molécule au centre de gravité de chacune de ses mailles. Si V est le volume de la maille, p le poids de la molécule cristalline, et d la densité du corps, on aura évidemment :

$$p = Vd.$$

La quantité d peut être connue par l'observation. Quant à la quantité p, l'observation ne peut pas nous la donner; mais considérons une série de corps isomorphes, celle des carbonates rhomboédriques, par exemple. Dans l'un d'eux, le carbonate de magnésie, la molécule cristalline, c'est-à-dire la quantité de matière qui occupe le centre de gravité de chaque maille, contient nécessairement un nombre entier de fois n le groupement formé de 1 atome de carbone, 1 atome de magnésium et 3 atomes d'oxygène. Si C, Mg, O sont les poids absolus des atomes, on aura donc :

$$p = n(C + Mg + 3O)$$

et

$$V = \frac{p}{d} = n\frac{C + Mg + 3O}{d}.$$

Pour un autre carbonate isomorphe, celui de fer, par exemple, il est impossible de douter que la molécule cristalline ne soit identique avec la précédente, sauf le remplacement de Mg par Fe; on aura donc :

$$V' = \frac{p'}{d'} = n\frac{C + Fe + 3O}{d'}.$$

On ne connaît pas les grandeurs absolues de C, Fe, O, mais la chimie observe des nombres proportionnels à ces grandeurs; si l'on suppose que C, O, Mg, Fe représentent ces nombres, et si l'on appelle π et π' les quantités représentées respectivement par $C + Mg + 3O$ et $C + Fe + 3O$ (quantités qu'on appelle poids moléculaires), on aura :

$$V : V' = \frac{\pi}{d} : \frac{\pi'}{d'}.$$

Les nombres $\frac{\pi}{d'}, \frac{\pi'}{d'}$, etc., donnés par l'observation, sont donc, pour tous les corps faisant partie d'une même série isomorphe, proportionnels aux volumes moléculaires V, V', etc. Ces nombres sont appelés, par extension, volumes moléculaires. Leurs rapports représentent les rapports de similitude des mailles du

système réticulaire de chacun des corps. Ces rapports de similitude sont donc accessibles à l'observation directe.

Or, l'expérience montre que ces rapports de similitude, sans être rigoureusement égaux à 1, approchent cependant de cette valeur, comme le montre le tableau ci-dessus. On peut ainsi affirmer, comme une vérité expérimentale, que les prismes qui servent de maille aux systèmes réticulaires des corps composant une même série isomorphe ne sont pas très différents les uns des autres.

Cette égalité se réalise d'ailleurs d'une façon plus ou moins approchée, et l'écart peut varier dans des limites assez larges. C'est ainsi que pour le carbonate de fer et le carbonate de magnésie, le rapport de similitude est égal à $\frac{30.6}{28.4} = 1.08$, tandis que, entre le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie, il est égal à $\frac{36.8}{28.4} = 1.3$, et entre le sesquioxyde de fer et l'alumine, $\frac{30.2}{25.6} = 1.18$.

La loi de l'égalité des volumes moléculaires est donc analogue à celle de Dulong et Petit pour les chaleurs spécifiques, c'est-à-dire troublée par des circonstances accessoires dont l'influence est plus ou moins considérable et dont la cause nous échappe. On ne saurait douter cependant que cette loi ne corresponde à quelque chose de réel lorsqu'on voit par exemple le poids moléculaire de l'acide titanique et celui du bioxyde d'étain différer presque du simple au double, tandis que par le jeu correspondant des densités, les volumes moléculaires arrivent à ne différer que de $\frac{1}{7}$ de leur valeur.

Mélange, dans un même individu cristallin, de plusieurs substances amorphes. —Si les volumes moléculaires de deux substances A et B isomorphes entre elles étaient rigoureusement égaux, on conçoit qu'on pourrait, dans un cristal de A, remplacer une maille par une maille empruntée à B. On pourrait donc concevoir un individu cristallin dont une partie des mailles appartiendrait à A, et l'autre partie à B. Ces mailles hétérogènes pourraient d'ailleurs être plus ou moins régulièrement enchevêtrées.

Or, cet arrangement singulier est réalisé par la nature, malgré la non identité absolue des volumes moléculaires des substances isomorphes, et l'on peut énoncer cette règle : Dans une dissolution contenant un nombre quelconque de substances susceptibles de donner isolément des cristaux isomorphes entre eux, les cristaux qui se forment sont composés d'un mélange intime des réseaux cristallins de chacune de ces substances. Les proportions de ces substances qui entrent dans chaque individu cristallin varient d'ailleurs suivant des lois encore assez peu connues

La nature nous présente ces espèces de mélanges dans un nombre considérable de minéraux, et la constitution des silicates naturels, par exemple, resterait inexplicable si l'on ne savait qu'ils sont formés par le mélange d'un nombre plus ou moins grand de silicates isomorphes entre eux.

En général, lorsque des substances isomorphes se mélangent dans le même individu cristallin, les propriétés physiques de cet individu sont représentées assez exactement par les moyennes arithmétiques des propriétés qui appar-

tiennent à chacune d'elles. C'est ce que l'on constate par l'étude des densités, des propriétés optiques, etc.

Le mélange, dans le même individu cristallin, de deux substances isomorphes, ne se fait cependant pas toujours en toutes proportions. Il arrive souvent que certains rapports paraissent nécessaires pour que l'édifice cristallise; au moins faut-il que les écarts, dans un sens ou dans l'autre soient faibles. C'est ce qui se manifeste clairement pour les mélanges de CO^2CaO et CO^2MgO, qui ne paraissent pouvoir se faire que dans des rapports atomiques s'écartant très peu de l'unité.

Les carbonates de chaux et de magnésie ont des formes assez dissemblables ; lorsque les substances qui se mélangent sont plus ou moins voisines d'un complet isomorphisme, les proportions atomiques du mélange peuvent être beaucoup plus variées. C'est ce que l'on observe pour les carbonates de fer et de magnésie Encore constate-t-on que ces deux substances se mélangent plus volontiers dans des rapports atomiques assez simples, tels que :

Sidéroplésite..........	$2FeOCO^2 + MgOCO^2$
Pistomésite............	$FeOCO^2 + MgOCO^2$
Mésitinspath...........	$FeOCO^2 + 2MgOCO^2$.

Certains rapports simples entre les quantités mélangées de deux substances isomorphes semblent donc être plus favorables que d'autres à la cristallisation ; ils semblent aussi communiquer à l'édifice cristallin une plus grande stabilité et une plus grande résistance à la décomposition chimique. C'est ainsi qu'un cristal formé d'un mélange de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie et dans lequel il y a excès de carbonate de chaux, abandonne exclusivement ce carbonate à un acide faible, jusqu'à ce que la proportion relative des deux substances soit ramenée à l'égalité.

Ces faits établissent une sorte de transition entre la combinaison chimique proprement dite et le simple mélange de deux substances isomorphes.

Relation entre les volumes moléculaires des corps composés et ceux des éléments composants. Si l'on prend un composé tel que le ferrite de zinc Fe^2O^3,ZnO, que l'on peut supposer formé par la combinaison de Fe^2O^3 et de ZnO, on peut comparer les volumes moléculaires de Fe^2O^3 et de ZnO, observés sur ces deux composés cristallisés, avec celui de Fe^2O^3,ZnO et on trouve que le volume du composé est à peu près la somme des volumes des composants :

Vol. Fe^2O^3....................	30,4
Vol. ZnO.....................	14,6
	45,0
Vol. de Fe^2O^3ZnO.............	47

On trouve de même:

Vol. Fe^2O^3....	30,4	Vol. Al^2O^3....	25,5	Vol. Al^2O^3....	25,5
Vol. MgO......	11	Vol. ZnO.....	14,6	Vol. MgO....	11
	41,4		40,1		36,5
Vol. Fe^2O^3MgO.	43	Vol. Al^2O^3ZnO.	40	Vol. Al^2O^3MgO.	40,4

Vol. $3Al^2O^3$.....	76,5	Vol. SiO^2.....	23
Vol. Gl^2O^3......	25,35	Vol. 2ZnO....	29,2
	101,85		52,2
Vol. $3Al^2O^3,Gl^2O^3$	105,75 (Cymophane).	Vol. SiO^22ZnO	51,40 (Willémite).

On pourrait aller plus loin et montrer qu'en attribuant à chaque atome un certain volume, le volume moléculaire n'est pas très éloigné d'être la somme des volumes des atomes composants. L'égalité est souvent assez loin d'être réalisée. M. H. Schröder, qui a publié de nombreux mémoires sur ce sujet, a cherché à dégager une loi plus précise. D'après son dernier travail (1), il faudrait admettre que chaque élément a son volume propre ou plutôt son unité de volume spécial, un même atome pouvant entrer dans la combinaison sous un volume représenté par un nombre quelconque de ces unités. En outre, dans une combinaison, un des éléments impose en général son unité de volume à tous les autres.

Ainsi Ag ayant pour unité de volume 5,14, le volume de l'argent métallique est représenté par deux de ces unités, soit 10,28; le volume de AgCl contient 5 de ces unités, et est égal à 25,7. L'argent impose son *propre volume* au chlore.

Malheureusement la loi, ainsi énoncée, est tellement complexe qu'on ne voit plus guère à quelle idée théorique elle pourrait conduire, et qu'elle perd ainsi beaucoup de son intérêt.

CHAPITRE IX

MODE DE PRODUCTION DES CRISTAUX

Si la forme de la maille du réseau cristallin paraît être une propriété essentielle à la substance, la présence, dans un individu cristallin, de certaines formes simples à l'exclusion des autres, paraît due principalement aux circonstances particulières au milieu desquelles s'est accomplie la cristallisation. L'expérience seule peut nous faire connaître les lois de ce phénomène.

Cristallisation régulière et confuse. — Les cristaux peuvent se former toutes les fois qu'une substance cristalline prend l'état solide. Lorsque le passage à l'état solide se fait d'une manière suffisamment lente et à l'abri des causes extérieures de perturbation, il se forme de véritables cristaux avec des individus cristallins plus ou moins nettement séparés. Si, au contraire, le passage à l'état solide se fait brusquement, si les circonstances perturbatrices extérieures sont très considérables, chaque individu cristallin, à peine formé, change de direction et de position, il cesse de grossir, et la masse solide prend l'aspect d'une poussière cristalline microscopique agglutinée. Les axes principaux des cristaux infiniment petits, dont la masse est formée, peuvent d'ailleurs, suivant les cas, être orientés à peu près de la même façon, et le solide prend la structure que l'on désigne sous le nom de *fibreuse*.

Cette structure fibreuse peut être communiquée à la masse, postérieurement à la solidification par des actions mécaniques, telles que le martelage ou le laminage, comme on le voit pour les métaux. Elle peut être aussi produite, au moment même de la cristallisation, par l'action de causes particulières. Telle est l'action des parois des vases dans lesquels se fait la cristallisation. Une masse fondue, solidifiée par refroidissement brusque, prend une structure fibreuse dont les fibres sont normales aux parois. C'est ce que l'on observe dans les bombes glacées que préparent nos glaciers, dans certains filons de gypse dont les fibres parallèles sont normales aux épontes, etc.

Il est à remarquer que dans les cristaux filiformes qui se produisent ainsi, les axes cristallographiques suivant lesquels les cristaux s'allongent, sont toujours les mêmes pour une même substance, et indiquent ainsi, très vraisemblablement, ceux suivant lesquels la force moléculaire attractive est la plus intense. Dans les cristaux à axe principal c'est généralement cet axe qui est celui des fibres; dans les cristaux orthorhombique, clinorhombique ou anorthique, la direction des fibres est celle que l'on choisit comme représentant la hauteur du prisme primitif.

Il ne paraît d'ailleurs pas probable qu'une substance cristalline puisse, même par une solidification très brusque, prendre une structure véritablement amorphe. Les substances amorphes, que Graham désigne sous le nom de *colloïdes*, semblent appartenir à une classe de substances essentiellement différentes des substances cristallines.

Cristallisation accompagnant le passage de l'état gazeux à l'état solide. — Les corps peuvent cristalliser en passant directement de l'état gazeux à l'état solide.

C'est ainsi que l'on peut faire cristalliser le phosphore en le faisant volatiliser dans le vide, à basse température.

On a aussi obtenu la formation de produits cristallisés en faisant réagir les uns sur les autres des corps à l'état gazeux.

M. Daubrée a préparé les acides titanique et stannique à l'état cristallin en faisant réagir de la vapeur d'eau sur des vapeurs de perchlorures de titane et d'étain.

M. Hautefeuille, par le même procédé, dans lequel il substituait les fluorures aux chlorures, a pu reproduire l'acide titanique sous les trois formes différentes qu'il présente dans la nature. L'*anatase* se produit lorsque la température de la réaction est inférieure à celle de la volatilisation du cadmium ; la *brookite*, lorsque la température est intermédiaire entre celle de la volatilisation du cadmium et celle de la volatilisation du zinc ; enfin le *rutile*, lorsque la température est celle du rouge vif, supérieure à celle de la volatilisation du zinc. Nous constatons ainsi l'influence qu'exerce la température sur la forme cristalline, et dont nous retrouverons de nombreux exemples.

M. Durocher a préparé des sulfures métalliques en faisant réagir des chlorures métalliques gazeux sur de l'hydrogène sulfuré.

M. Daubrée a reproduit un grand nombre de minéraux cristallisés en faisant réagir des vapeurs, telles que celles de chlorure de silicium sur des bases fixes comme la chaux, la magnésie, l'aluminium, la glucine.

M. Henri Deville a fait de ces derniers phénomènes une étude attentive ; il a montré qu'en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur du sesquioxyde de fer à très haute température, il se déposait dans la partie relativement froide du tube où se fait la réaction, du sesquioxyde de fer cristallisé ; l'acide chlorhydrique sort du tube sans éprouver de perte sensible. Cet acide réagit sur l'oxyde de fer ; il se forme du chlorure de fer et de l'eau, qui sont en partie dissociés à la haute température de la réaction ; ces gaz, arrivés dans une partie plus froide du tube, se recombinent, mais en formant de nouveau de l'acide chlorhydrique qui se dégage, et du sesquioyde de fer qui se dépose à l'état cristallin.

En faisant passer, dans les mêmes conditions, de l'hydrogène sur du sulfure de zinc amorphe, M. Henri Deville a produit du sulfure de zinc, cristallisé sous la forme hexagonale que M. Friedel a signalée dans quelques cristaux d'Amérique.

Cristallisation par passage de l'état de fusion ignée à l'état solide. — Malgré l'intérêt des phénomènes ci-dessus indiqués, le principal mode de forma-

tion des cristaux, au moins dans nos laboratoires, est le passage de l'état liquide à l'état solide. Il y a deux cas différents à distinguer, suivant que le corps est à l'état liquide, par fusion ignée ou par dissolution dans un liquide.

Le premier mode de cristallisation est très connu pour le soufre. On sait que lorsqu'on fond du soufre dans un creuset, qu'on le laisse refroidir lentement pendant quelque temps, puis qu'on verse la portion liquide, il reste adhérent aux parois du creuset, des aiguilles cristallines qui appartiennent au système clinorhombique.

En général, on n'obtient par ce procédé qu'une cristallisation confuse. C'est ce qui se produit dans les métaux en fusion, et on sait que l'un des procédés de désargentation du plomb, le *Pattinsonage*, est fondé sur ce phénomène. On a, en effet, constaté que lorsque la masse fondue qui cristallise, contient des corps étrangers, les cristaux qui se forment n'en sont pas moins presque purs.

Les scories et les laitiers produits dans les opérations métallurgiques, donnent souvent des parties cristallisées qui ont la composition de certaines espèces minérales.

Cristallisation par le passage de l'état de dissolution à l'état solide. — C'est le procédé employé le plus habituellement pour la production des cristaux et celui que nous étudierons avec le plus de détails.

On sait que la quantité maximum de matière qui peut être dissoute dans un dissolvant est ordinairement constante avec la température et augmente avec celle-ci. Lorsque cette quantité maximum est atteinte, la plus légère évaporation de liquide provoque, en général, le dépôt d'une quantité correspondante de solide. Ce dépôt prend le plus souvent l'état cristallin.

Si l'évaporation du dissolvant se fait brusquement, la cristallisation est confuse ; mais si elle a lieu lentement, il se dépose sur les parois du vase, et particulièrement sur celles qui présentent des aspérités, de très nombreux et très petits individus cristallins qui s'accroissent ensuite lentement. Lorsqu'on veut se procurer des cristaux suffisamment gros et nets, on prend un des cristaux les plus nets ainsi formés par le hasard et le pêle-mêle de la première cristallisation, puis on le porte dans une autre dissolution saturée. Le cristal devient alors le point de départ presque exclusif de la nouvelle cristallisation, et s'accroît beaucoup plus rapidement et plus régulièrement. C'est ce qu'on appelle *nourrir* le cristal.

Un fait des plus importants à signaler, c'est que cette concentration de l'action cristallisante sur un cristal introduit dans une dissolution a encore lieu lorsqu'on substitue au cristal un quelconque de ses isomorphes.

Lorsqu'on place dans un flacon fermé à l'émeri, une dissolution saturée à une température un peu supérieure à la température ordinaire, il se fait, au bout de quelque temps, un dépôt cristallin plus ou moins confus, au fond du flacon. Si l'on abandonne pendant longtemps le flacon aux alternatives de la température ambiante, on voit souvent l'amas cristallin se concentrer lentement autour d'un noyau cristallin et former un seul cristal gros et net. Si l'on examine de plus près le phénomène, on constate que le noyau cristallin autour duquel la matière cristalline est venue se concentrer, est le cristal le plus gros parmi tous ceux qui

s'étaient formés au premier instant. On dit que le gros cristal a *mangé* les petits.

Ce phénomène s'explique très simplement. Le degré de saturation de la liqueur change en effet avec la température ambiante. Lorsqu'elle augmente, les cristaux se redissolvent en partie, et cette dissolution étant un effet de surface est, proportionnellement à la masse, plus sensible sur les petits cristaux que sur les gros. Les premiers disparaîtront presque complètement, et on peut même admettre qu'il ne restera incomplètement dissous que le plus volumineux de tous ceux qui s'étaient formés tout d'abord. C'est sur celui-là, malgré la diminution qu'il a subie, que se portera l'activité cristalline lorsque les variations de la température amèneront une nouvelle cristallisation.

Cicatrisation des cristaux. — Une dissolution, cristallisant dans des conditions déterminées, donne naissance à des cristaux dont les faces extérieures sont une certaine combinaison de formes simples. On brise un de ces cristaux et on le replonge dans la dissolution ; il est intéressant de voir comment sera réparé le trouble artificiel apporté au travail de la nature. On a, sur ce sujet, des expériences intéressantes de M. Levalle (1), confirmées et développées par celles de M. Pasteur (2).

Prenons, avec ce dernier, un cristal de bimalate d'ammoniaque. Ce sel cristallise dans le système orthorhombique. Il se présente ordinairement en tables rectangulaires aplaties parallèlement à g^1 et biselées sur les arêtes par les faces m et e^1 (fig. 128). On rencontre quelquefois les faces e^2 et les cristaux portent souvent sur les faces e^1 des stries parallèles aux intersections des faces e^1 et e^2. Un clivage un peu fibreux, mais très facile, est parallèle à p.

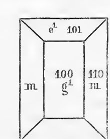


Fig. 128. — Cristal de bimalate d'ammoniaque.

Si l'on brise un cristal suivant le plan de clivage et si on le replace dans son eau mère préalablement transportée dans une pièce voisine, dont la température soit inférieure de quelques degrés afin qu'il y ait sursaturation et cristallisation plus facile, on voit se reformer avec une grande rapidité sur la face de clivage un biseau e^1. Dès que le biseau est reformé, la rapidité exagérée du travail de cristallisation se ralentit beaucoup ; au lieu d'être concentré sur la partie dé-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXVI, p. 495, 1853 ; et Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. I, p. 226.

(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e s., t. XLIX, p. 5, 1857.

formée, il se répartit sur toute la surface du cristal qui s'accroît lentement et régulièrement, comme si rien d'anormal ne s'était produit.

Si l'on abat à la lime un biseau latéral *m*, les choses se passent de la même façon.

Si l'on use d'une façon quelconque les angles solides du cristal, cette espèce de blessure du cristal est, comme précédemment, le centre d'un travail réparateur actif, et ce n'est que lorsqu'il est accompli que l'accroissement lent du cristal reprend son cours régulier.

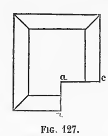


Fig. 127.

Si l'on brise le cristal comme l'indique la figure 128, on voit se produire sur la face *ab*, perpendiculaire au clivage, un biseau *m*, qui s'avance progressivement en restant parallèle à lui-même. Du plan *ac*, parallèle au clivage, partent des lames irrégulières, qui laissent entre elles des vides et vont se relier au biseau. La régularité ne s'établit qu'à la fin, lorsque les dernières traces de la blessure vont disparaître.

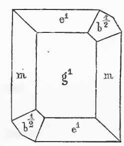


Fig. 130. — Cristal de bimalate d'ammoniaque portant les faces hémiédriques $b^{1/2}$.

Lorsque le bimalate d'ammoniaque cristallise dans l'eau pure, il ne présente jamais de faces hémiédriques; il en présente au contraire toujours, disposées comme dans la figure 129, lorsqu'il cristallise dans une eau mère qui renferme une petite quantité de produits d'altération du bimalate par la chaleur. L'hémiédrie des faces $b^{1/2}$ est holoaxe, et les dissolutions possèdent la polarisation rotatoire. Si l'on fait agrandir des cristaux hémiédriques dans l'eau pure, les faces hémiédriques, qui ne se produisent pas dans ce milieu, se comporten comme des blessures artificielles et disparaissent rapidement.

L'azotate de plomb cristallise en cubo-octaèdres transparents dans une liqueur acide et en octaèdres opaques dans une liqueur neutre. Si donc, avec M. Lavalle,

ou prend un octaèdre transparent dont les angles sont supprimés par les faces du cube et si on le porte dans une liqueur neutre, les faces du cube seront, dans la nouvelle dissolution, de véritables irrégularités, des espèces de blessures qui se cicatriseront rapidement. On voit en effet l'activité cristalline se porter exclusivement sur ces faces qui, au bout de peu de temps, sont surmontées par des pyramides opaques complétant l'octaèdre. Ce n'est que lorsque ce travail de cicatrisation est achevé que le cristal grossit en se recouvrant de couches opaques.

Inégale rapidité d'accroissement du cristal suivant les différentes directions. Liaison de ce phénomène avec la production de certaines formes simples. — Examinons de plus près la cicatrisation et les blessures faites dans un cristal de bimalate d'ammoniaque suivant un plan de clivage. On observe qu'il se produit immédiatement un commencement de biseau (fig. 131); la face p va en diminuant et finit par disparaître lorsque les faces du biseau se rejoignent. On peut, avec M. Pasteur, traduire ces faits en disant que la rapidité de l'accroissement de cristal suivant l'axe c, perpendiculaire à p, est plus grande que celle de l'accroissement suivant l'axe a perpendiculaire à g^1 et dans un rapport déterminé avec elle. Il est donc permis de dire que la formation des diverses faces cristallines est produite par les vitesses différentes avec lesquelles le cristal s'accroît dans l'eau-mère, suivant les différentes directions de l'espace.

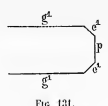


Fig. 131.

S'il en est réellement ainsi, des cristaux de forme quelconque doivent, dans la même dissolution, s'accroître, suivant deux directions données, de quantités qui restent dans un rapport constant. C'est ce que l'expérience confirme, autant que le comportent des mesures délicates. On constate en outre que dans l'eau pure l'accroissement suivant une perpendiculaire à p est toujours plus petit dans le même temps que l'accroissement suivant une perpendiculaire à g^1.

Dans l'eau mère qui donne des cristaux hémiédriques de bimalate, l'accroissement, suivant une perpendiculaire à p, est plus grand que l'accroissement suivant une perpendiculaire à h^1. Cette différence dans le mode d'accroissement au sein des deux eaux mères est rendue plus frappante par l'expérience suivante.

On brise un cristal de bimalate en deux suivant un plan de clivage; on met l'une des deux moitiés du cristal dans l'eau pure, l'autre dans une eau mère qui produit l'hémiédrie. La première moitié dans l'eau pure régénère le biseau sans face hémiédrique et en même temps le cristal s'élargit suivant une direction perpendiculaire à h^1. La deuxième moitié régénère le biseau, mais avec des faces

hémiédriques et en même temps le cristal s'allonge beaucoup, perpendiculairement à *p*.

Il est donc établi que la production des faces hémiédriques est liée à une inversion dans le rapport des rapidités d'accroissement du cristal suivant les axes *b* et *c*. Mais cette corrélation pourrait n'être qu'accidentelle, et les deux phénomènes pourraient être produits par la même cause, sans que l'un fût la cause de l'autre. On résout cette incertitude par l'ingénieuse expérience suivante.

On supprime par le clivage le biseau e^1, et on recouvre les faces *m* d'une mince feuille de papier métallique. On s'oppose ainsi au développement du cristal suivant l'axe *b*, le laissant libre suivant les deux autres. L'accroissement dans *l'eau pure* se fera donc *par force* de la même façon qu'il se fait naturellement dans l'eau mère impure. Or on constate que, dans ces conditions, le biseau se régénère dans l'eau pure, *mais en donnant des faces hémiédriques*. Si le papier métallique n'est placé que d'un côté sur les faces *m*, les faces hémiédriques n'apparaissent que de ce côté.

On peut donc dire que les matières impures qui souillent l'eau mère dans laquelle se produisent les cristaux à faces hémiédriques ne donnent naissance à celles-ci qu'en faisant varier les rapports des vitesses d'accroissement du cristal suivant les axes *b* et *c*.

Cette remarque, quelle qu'en soit l'importance, est d'ailleurs bien loin d'être une explication du phénomène, mais elle peut se traduire par cette loi générale :

Le choix que fait le cristal entre les formes simples que la nature du réseau rend possibles, dépend du rapport qui existe, dans les circonstances données entre les rapidités d'accroissement du cristal suivant les différentes directions de l'espace. Toute cause qui modifie ce rapport est susceptible de faire varier les formes simples qui limitent le cristal.

Influence des eaux mères sur la production de certaines formes simples à l'exclusion de certaines autres. — Nous avons vu, dans ce qui précède, qu'un changement dans la nature des eaux mères de la cristallisation fait naître les formes hémiédriques dans les cristaux de bimalate d'ammoniaque ; qu'un semblable changement transforme en octaèdres les cubo-octaèdres d'azotate de plomb. Les faits de cet ordre ont été l'objet de très anciens travaux de Leblanc (1788), de travaux plus étendus de Beudant (1818). Nous allons en faire connaître les principaux résultats.

L'alun, après plusieurs cristallisations successives pour le débarrasser de toutes les matières étrangères, se présente sous la forme d'octaèdres avec les faces peu développées du dodécaèdre rhomboïdal.

Si à la dissolution on ajoute du phosphate ou du nitrate de soude, on n'a plus que des octaèdres sans faces modifiantes. Si la substance ajoutée à la dissolution est le nitrate de cuivre ou l'acide nitrique, on obtient des cubo-octaèdres. Avec l'acide chlorhydrique on obtient après deux ou trois cristallisations sucessives, des cubo-octaèdres accompagnés des faces du dodécaèdre pentagonal.

Le sel marin cristallise ordinairement en cubes, mais, dans l'urine, il donne des octaèdres, et ce résultat est uniquement dû à l'urée, comme l'ont montré

Vauquelin et Fourcroy. Par une singulière inversion, le chlorhydrate d'ammoniaque, octaédrique dans l'eau pure, est cubique dans l'eau additionnée d'urée.

Les matières dissoutes dans l'eau mère de la cristallisation ont donc une influence sur la forme des cristaux. Les substances solides, intimement mélangées à l'eau mère, à l'état de poussière impalpable, ne produisent aucun effet. On observe seulement que le cristal peut en englober dans sa masse une quantité plus ou moins considérable. Ces matières étrangères se déposent alors avec une symétrie qui est en rapport avec celle du cristal. Les *mâcles*, que l'on trouve dans les schistes de la Bretagne et d'autres localités, sont des cristaux d'andalousite ayant englobé, sans doute par un procédé analogue, une assez grande quantité de matières boueuses étrangères.

Lorsque la matière en suspension est en assez grande quantité pour former une véritable boue au milieu de laquelle se forment les cristaux, on remarque que ceux-ci prennent des formes plus simples et en même temps plus nettes.

Influence de la température sur la cristallisation. — Mais de toutes les influences qui peuvent agir sur la forme cristalline, la plus importante est sans contredit celle de la température, puisqu'elle peut aller jusqu'à changer, au moins en apparence, la forme primitive, c'est-à-dire la maille même du réseau.

L'alun qui cristallise ordinairement en octaèdres, donne en vases clos et au-dessus de 100 degrés, des dodécaèdres rhomboïdaux ou des trapézoèdres.

Ce n'est qu'un changement de formes simples. Mais voici des changements dans la forme primitive.

Le soufre dissous dans le sulfure de carbone, la benzine, le toluène, etc., se dépose à la température ordinaire sous la forme d'octaèdres orthorhombiques semblables à ceux qu'on trouve dans la nature. Vers 110 degrés ces cristaux octaédriques se transforment en un agrégat de cristaux prismatiques appartenant au système clinorhombique.

Si on laisse le soufre fondu se solidifier lentement, jusqu'à ce qu'il se forme une croûte cristalline, et si l'on enlève cette croûte après l'avoir percée pour faire écouler le soufre resté liquide, on trouve des aiguilles cristallisées appartenant à la forme clinorhombique. Au bout de quelques jours, ces aiguilles abandonnées à elles-mêmes se transforment en chapelets d'octaèdres, et perdent leur transparence pour devenir complètement opaques.

Il résulte donc de ces faits que la forme octaédrique du soufre est seule stable à la température ordinaire, tandis que la forme prismatique est au contraire seule stable au-dessus de 100 degrés.

Lorsqu'on fait passer à la température ordinaire de l'acide carbonique dans de l'eau de chaux, il se forme des cristaux microscopiques de carbonate de chaux rhomboédrique ; mais si l'on opère à la température de 100 degrés, c'est la variété prismatique nommée aragonite qui prend naissance. A la température de 70 degrés, il se forme un mélange de rhomboèdres et de prismes, mais les premiers dominent ; les prismes disparaissent complètement à 30 degrés. Néanmoins, dans certaines circonstances, si, par exemple, la liqueur est très étendue, il peut se former de l'aragonite à la température ordinaire. Inversement, si l'on

chauffe en vase clos une solution concentrée de carbonate de chaux dans l'acide carbonique, il se dépose des rhomboèdres qui se dissolvent par le refroidissement. Dans tous les cas, l'aragonite, chauffée à une température élevée, mais inférieure à celle de la décomposition, décrépite et se partage en un très grand nombre de petits cristaux rhomboédriques.

Nous avons déjà rapporté les expériences de M. Hautefeuille qui montrent que, suivant la température de la réaction, on peut produire l'acide titanique sous l'une des trois formes cristallines qu'il prend dans la nature.

Cristaux contenant de l'eau de cristallisation. — La plupart des dissolutions aqueuses donnent, par évaporation, des cristaux dans lesquels l'eau joue un rôle important. Cette eau ne paraît cependant pas entrer ordinairement dans la constitution *chimique* de la molécule, car des cristaux de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau donnent à la dissolution des propriétés qui ne diffèrent pas de celles que lui communiqueraient des cristaux de sulfate de soude anhydre. Cette eau ne semble donc être nécessaire que pour la constitution de l'édifice cristallin; elle n'entre que dans la particule cristalline. On la nomme *eau de cristallisation.*

Il arrive naturellement que la forme du réseau cristallin varie avec la proportion de cette eau de cristallisation. Or, suivant la température à laquelle se déposent les cristaux dans une même dissolution, on voit changer à la fois la forme du réseau cristallin et la proportion de l'eau de cristallisation. Nous ne citerons que quelques exemples.

Le sulfate de soude à la température de 40 degrés se dépose anhydre sous la forme orthorhombique; à la température ordinaire les cristaux tiennent 10 équivalents d'eau pour un équivalent de sulfate, et appartiennent au système clinorhombique ; à 50 degrés, les cristaux tiennent 7 équivalents d'eau, et possèdent le type orthorhombique voisin du type quadratique. Une dissolution de sulfate de cobalt donne, à la température ordinaire, des cristaux clinorhombiques à 7 équivalents d'eau, et 50 à degrés des cristaux clinorhombiques d'une autre forme primitive avec 6 équivalents d'eau.

Expériences de M. Pasteur sur la cristallisation de certaines substances hémiédriques. — Formiate de strontiane. — M. Pasteur a étudié avec le plus grand soin la manière dont se produit la cristallisation des substances hémièdres et particulièrement des substances hémièdres holoaxes donnant deux formes conjuguées non superposables.

Ces substances possèdent la polarisation rotatoire; mais les unes, manifestant cette propriété à l'état cristallisé, lorsqu'ils sont uniaxes et que les phénomènes de la double réfraction biaxe ne viennent pas la masquer, ne la montrent plus à l'état de dissolution. Le quartz, le chlorate de soude, le formiate de strontiane sont dans ce cas.

Les autres substances douées de l'hémiédrie holoaxe manifestent le pouvoir rotatoire aussi bien à l'état de vapeur qu'à l'état de fusion ou de dissolution, et la quantité angulaire, dont le plan de polarisation est dévié, ne dépend, dans tous ces états si différents de la matière, que de la quantité de molécules traversées par le rayon lumineux. Dans ces substances, la symétrie de la molécule persiste donc lorsque sa structure cristalline est détruite. Dans ce groupe viennent se ranger

un grand nombre de substances organiques, parmi lesquelles il faut citer l'acide tartrique et les tartrates qui ont fait le principal objet des beaux travaux de M. Pasteur.

Occupons-nous d'abord des substances dont l'hémiédrie holoaxe paraît une dissymétrie acquise dans le fait même de la cristallisation.

En faisant cristalliser le formiate de strontiane, M. Pasteur a reconnu que toutes les cristallisations, même celles qui sont faites exclusivement avec des dissolutions des cristaux ne montrant qu'une seule des deux formes conjuguées, donnent à la fois des cristaux gauches et des cristaux droits. La proportion relative des deux cristaux est invariable, mais elle n'est jamais égale à l'unité. Le même fait a été constaté pour les cristaux de quartz, car une même localité fournit toujours en même temps des cristaux droits et des cristaux gauches, avec prédominance de l'une d'entre elles.

Si l'on fait varier les circonstances de la cristallisation, on peut obtenir des cristaux qui ne présentent plus de faces hémiédriques ; il arrive très souvent que le quartz est dans le même cas. Si l'on prend ces cristaux d'apparence holoèdre, et si, après les avoir brisés, on les replace dans l'eau mère, on peut faire apparaître les faces hémièdres qui se placent, suivant la nature intime du cristal, à droite ou à gauche.

Expériences de M. Pasteur sur la cristallisation de l'acide tartrique et des tartrates. — Les chimistes connaissaient depuis longtemps l'acide tartrique ordinaire dont les dissolutions sont dextrogyres. Ils connaissaient en outre, depuis 1819, une substance obtenue par un fabricant de Thann, M. Kastner, en traitant les tartres déposés par les vins des Vosges, mais dont la formation ne s'était plus reproduite depuis cette époque. Cette substance, à laquelle on avait donné le nom d'acide racémique, a une composition identique à celle de l'acide tartrique, mais ne possède aucun pouvoir rotatoire. Les racémates sont d'ailleurs tous inactifs, tandis que les tartrates sont tous actifs et tous dextrogyres.

Les cristaux d'acide tartrique, de même que ceux des tartrates, cristallisent, les uns dans le système rhombique, les autres dans le système monoclinique, mais tous présentent l'hémiédrie holoaxe droite. L'acide racémique et les racémates cristallisent comme l'acide tartrique et les tartrates correspondants, mais, comme l'a montré pour la première fois M. Pasteur, les cristaux sont de deux espèces ; les uns sont hémièdres droits, les autres hémièdres gauches. La proportion de ces deux espèces de cristaux est la même dans la même dissolution, et c'est de la neutralisation qui en résulte que provient l'inactivité des dissolutions. Si, en effet, on trie à la main les deux espèces de cristaux obtenus d'une même dissolution inactive, on peut, avec chacun d'eux, former deux dissolutions actives, l'une dextrogyre, l'autre lévogyre, avec un pouvoir rotatoire identique, au signe près.

M. Pasteur est allé plus loin. En chauffant à 170 degrés pendant quelques heures avec la cinchonine, l'acide tartrique droit ou gauche, il a observé que ces acides se transforment partiellement en acide racémique mélangé d'une petite quantité d'un acide tartrique nouveau qu'il a appelé acide tartrique inactif, dont les cristaux sont holoèdres et les dissolutions inactives. Dans ces dernières années M. Jungfleisch, modifiant heureusement une réaction découverte par M. Dessai-

gues, a constaté qu'en chauffant à 175 degrés et en vase clos l'acide tartrique droit avec 1/5 ou 1/6 de son poids d'eau, celui-ci se transforme peu à peu en un mélange d'acide racémique et d'acide tartrique inactif; la transformation est complète au bout de 2 ou 3 jours.

D'autre part, l'acide racémique, chauffé dans les mêmes conditions, se transforme partiellement en acide tartrique inactif, et, réciproquement l'acide tartrique inactif se transforme partiellement en acide racémique. L'état d'équilibre qui tend ainsi à se produire entre la proportion d'acide tartrique inactif et celle d'acide racémique varie avec la température et la quantité d'eau ajoutée. La quantité d'acide inactif augmente quand la température diminue; elle augmente encore avec la quantité d'eau.

Il y a donc quatre acides tartriques isomères: l'acide droit, l'acide gauche, l'acide inactif et enfin l'acide racémique qui est inactif, mais qui est susceptible de se dédoubler en acide droit et en acide gauche. M. Pasteur pense que tous les corps, principalement ceux qui proviennent des corps organisés, présentent ces quatre modifications, bien que pour la plupart d'entre eux une seule nous soit connue dans l'état actuel de la science. Il voit de plus, dans la dissymétrie, si habituelle aux molécules organiques, l'une des causes de l'instabilité qui les caractérise et qui est sans doute nécessaire aux phénomènes vitaux. La vie se traduirait, au point de vue physico-chimique, par la satisfaction donnée à la tendance que les molécules dissymétriques, qui composent le corps vivant, éprouvent à prendre la symétrie des substances inorganiques.

Dissolutions sursaturées. — Jusqu'à présent nous avons supposé que la dissolution cristalligène déposait la substance cristalline lorsqu'elle était saturée à la température de l'expérience. Le passage de la substance dissoute à l'état solide se fait alors, suivant une loi analogue à celle qui détermine, à une température donnée, l'ébullition d'un liquide chauffé à la température pour laquelle la tension de la vapeur fait équilibre à la pression ambiante.

Mais les choses ne se passent pas toujours avec cette régularité. On sait, depuis fort longtemps, qu'une dissolution de sulfate de soude, saturée à une température supérieure à la température ambiante, puis refroidie à l'abri du contact de l'air, peut être amenée à une température très inférieure à celle de la saturation sans produire aucune cristallisation. La dissolution est alors *sursaturée.*

Cette dissolution sursaturée abandonne très rapidement le sel en excès dès qu'on vient à la toucher avec certains corps, ou à la mettre brusquement en contact avec l'air atmosphérique. Mais cette expérience paraissait autrefois très capricieuse, et on n'en connaissait pas, avant les curieuses découvertes de M. Gernez, les véritables conditions.

On sait maintenant que, pour produire la cristallisation immédiate du sel en excès, il est nécessaire et suffisant de mettre en contact avec le liquide sursaturé un fragment de cristal de sulfate de soude ou de l'un de ses isomorphes. Le plus petit fragment, celui que peut emporter par exemple une baguette de verre frottant sur un cristal, suffit pour produire ce phénomène. On peut dire, en comparant avec un phénomène bien connu, mais plus mystérieux encore,

qu'un *germe* cristallin est suffisant pour provoquer la cristallisation ; et, ce qui est bien remarquable, ce *germe* n'est pas nécessairement emprunté à la même substance que le cristal qui doit se former, il peut aussi bien l'être à une autre substance quelconque, pourvu qu'elle soit isomorphe de la première

Ces phénomènes, d'abord constatés pour les dissolutions de sulfate de soude, et que toutes les dissolutions peuvent manifester avec plus ou moins de facilité, ne sont pas du reste exclusifs d'une cristallisation spontanée. Lorsque la dissolution est extrêmement sursaturée, l'équilibre est devenu tellement instable que la cause la plus légère, le contact avec la substance la plus inerte suffisent à provoquer la formation des cristaux.

Si la substance qui forme une dissolution sursaturée est susceptible de prendre deux formes cristallines incompatibles, si elle est dimorphe, on peut à volonté faire naître l'une ou l'autre des deux formes en touchant la dissolution avec un cristal appartenant à l'une ou à l'autre.

Si l'on prépare une dissolution de soufre saturée à une température supérieure à 80 degrés, et si, après l'avoir laissée refroidir à la température ordinaire où elle est sursaturée, on y introduit un cristal octaédrique, on voit se produire des cristaux octaédriques. La cristallisation est lente, parce que le soufre, en cristallisant, dégage une chaleur très grande. Celle-ci échauffe le liquide et détruit temporairement la saturation, qui ne se rétablit que par le refroidissement.

Si, au lieu d'un cristal octaédrique, on amène dans la liqueur un cristal prismatique, il se forme des cristaux prismatiques, et cette formation est beaucoup plus rapide que la précédente, la chaleur de solidification des cristaux prismatiques étant beaucoup moindre que celle des cristaux octaédriques.

Mais si on vient à toucher ces cristaux prismatiques avec un cristal octaédrique, on voit se produire progressivement une transformation des cristaux prismatiques en chapelets d'octaèdres dont l'ensemble conserve la forme prismatique, mais devient tout à fait opaque. Cette transformation est naturellement accompagnée d'un dégagement assez considérable de chaleur.

On peut faire naître les deux espèces de cristaux dans la même liqueur, en touchant deux points différents de la masse, l'un avec du soufre octaédrique, l'autre avec du soufre prismatique. Chacun des cristaux est le point de départ d'une chaîne cristalline, dont l'agrandissement est beaucoup plus rapide pour celle qui tient au cristal prismatique. Les deux chaînes sont formées de cristaux transparents et brillants, mais, dès qu'elles viennent à se rencontrer, la chaîne prismatique se transforme en s'opacifiant.

Si la substance en dissolution sursaturée, sans être précisément dimorphe, est susceptible de former des cristaux dont la proportion d'eau de cristallisation et la forme cristalline varient avec la température, on peut provoquer à volonté, à une température quelconque, l'une des formes possibles, en touchant la dissolution avec un germe cristallisé emprunté au cristal que l'on veut reproduire ou avec l'un de ses isomorphes.

Supposons, par exemple, que l'on ait une dissolution de sulfate de fer qui donne, par l'évaporation spontanée à l'air libre, des cristaux clinorhombiques à 7 équivalents d'eau ; on peut obtenir des cristaux clinorhombiques à 5 équiva-

ents d'eau en touchant la dissolution des cristaux clinorhombiques de sulfate, de cuivre à 5 équivalents; des cristaux orthorhombiques à 7 équivalents d'eau, avec des cristaux orthorhombiques de sulfate de magnésie, de zinc ou de nickel à 7 équivalents; enfin des cristaux clinorhombiques à 6 équivalents d'eau, en touchant la dissolution avec des cristaux orthorhombiques de cobalt à 6 équivalents.

Il faut remarquer que la stabilité de tous les cristaux qu'on peut ainsi obtenir à la même température d'une même dissolution est loin d'être la même; on peut juger de la stabilité relative de deux formes cristallines par ce fait que les cristaux de la plus stable détruisent ceux de la moins stable, comme il arrive pour le soufre. Des deux formes cristallines la plus stable est celle qui exige pour se former la moindre sursaturation. Les diverses formes qu'on peut obtenir pour le sulfate de fer ont été énoncées plus haut dans l'ordre croissant des stabilités (1).

Les liquides sursaturés paraissent très analogues soit aux dissolutions sursaturées de gaz dans les liquides, soit aux liquides surchauffés au-dessus du point d'ébullition, et dont la masse n'entre en vapeur que lorsqu'on la touche avec une bulle de gaz, si petite qu'elle soit.

On a proposé de ce phénomène des liquides surchauffés l'explication suivante. On admet qu'entre un liquide et le milieu ambiant, il se fait un perpétuel échange de molécules; le milieu est saturé lorsqu'il y a une rigoureuse égalité dans cet échange mutuel. Si le liquide, l'eau, par exemple, est chauffé dans l'air, sous une pression de 760 millimètres à la température de 120 degrés, l'échange entre la surface libre du liquide et l'atmosphère est considérablement en faveur de celle-ci, et la surface est le siège d'une vaporisation des plus actives. Quant à l'intérieur du liquide, l'équilibre peut y persister, mais il est extrêmement instable, car si l'on suppose une bulle de gaz, si petite qu'on la suppose, introduite dans le liquide, immédiatement la surface de cette bulle, devenant une surface libre pour le liquide, sera le siège d'une active vaporisation, une bulle de vapeur se formera, grossira rapidement, et, avant de disparaître, en engendrera d'autres qui disparaîtront à leur tour. L'ébullition se produira et ne s'arrêtera plus.

On a essayé d'étendre cette explication aux phénomènes de la sursaturation. On a supposé qu'entre le cristal et l'eau mère il y a aussi un échange perpétuel de molécules, et que le cristal s'accroît ou se dissout suivant que l'avantage de l'échange est dans un sens ou dans l'autre. Une dissolution sursaturée cristalliserait alors, sous l'influence d'un germe cristallin, par un effet absolument semblable à celui que produit la bulle de gaz dans un liquide surchauffé.

CORROSION DES CRISTAUX

Lorsqu'un cristal est soumis à une action chimique susceptible de le détruire, soit par décomposition, soit par dissolution, cette action, si elle est ménagée, commence par corroder inégalement la surface cristalline. Il se produit alors

(1) Mémoire sur la sursaturation, par M. Lecoq de Boisbaudran. *Ann. chim.*, 4e s., t. XVIII, 1869.

sur cette surface de petites cavités plus ou moins nombreuses qui ont reçu des observateurs allemands le nom de *figures de corrosion* (1) (Aetzfiguren).

Ces cavités sont limitées par des surfaces planes et figurent l'empreinte en creux de véritables polyèdres cristallins qui changent, avec la nature de l'acide et avec l'orientation de la face cristalline sur laquelle ils sont placés, mais restent les mêmes pour toutes les faces d'une même forme simple. En tout cas ces polyèdres ont toujours la même symétrie que celle du cristal. En général on n'observe, parce que cela est plus facile, que les figures d'intersection de ces cavités polyédrales avec la surface du cristal. Ces polygones ont donc une symétrie qui est déterminée à la fois par celle du cristal et par l'orientation de la face sur laquelle elles sont placées. On peut énoncer à cet égard les deux règles suivantes : 1° lorsque la face est perpendiculaire à un plan de symétrie du cristal, le polygone est symétrique par rapport à une droite parallèle à l'intersection de la face et du plan de symétrie ; 2° lorsque la face est perpendiculaire à un axe de symétrie d'ordre p, le polygone a une symétrie d'ordre p par rapport à un point du plan.

C'est ainsi, par exemple, que les cristaux de calcite corrodés par l'acide chlorhydrique sur les faces de clivage rhomboédriques, donnent des figures triangulaires à côtés un peu courbes, symétriques par rapport à une direction parallèle à la diagonale inclinée du rhombe. Avec l'acide sulfurique les figures sont des quadrilatères présentant la même symétrie. Les faces perpendiculaires à l'axe ternaire donnent des triangles à côtés courbes, ayant une symétrie ternaire par rapport à leur centre de gravité.

Les cristaux de calamine (silicate de zinc hydraté) qui sont antihémiédriques et ne sont point terminés de la même façon aux deux extrémités de l'axe vertical (fig. 85, p. 54) montrent la même dissymétrie dans les figures de corrosions sur les faces verticales.

On peut encore citer les cristaux de quartz attaqués par l'acide fluorhydrique. Les faces p et $e^{1/2}$ (fig. 58 et 59, p. 44) ne donnent pas les mêmes figures de corrosion, ce qui montre bien que la symétrie du cristal n'est pas senaire, comme le donnerait à penser la symétrie apparente des cristaux. Les figures de corrosion sont d'ailleurs en accord avec l'existence d'un clivage difficile sur les faces p et l'absence de clivage sur les faces $e^{1/2}$. Aucune figure de corrosion, sur aucune face, ne possède d'axe de symétrie, ce qui montre bien l'absence de plan de symétrie et par suite la nature hémiédrique du cristal. Enfin, les figures tracées sur les faces p sont allongées suivant une horizontale, tandis que celles des faces $e^{1/2}$ le sont suivant des droites inclinées; or, pour passer d'une face p de la pyramide supérieure à une face $e^{1/2}$, en rencontrant sur $e^{1/2}$ une figure inclinée montante, il faut tourner dans le sens des aiguilles d'une montre pour les cristaux droits, dans le sens contraire pour les cristaux gauches. Les figures de corrosion apprennent donc à elles seules que le quartz est un cristal hémiédrique holoaxe, et permettent de distinguer les cristaux droits des cristaux gauches, même en l'absence de toute facette hémiédrique.

(1) Leydolt. Sitzb. d Wien. Akad. Bd. 15 et 19. — Hirschweld. Pogg. Ann. Bd. 137. — Exner. Sitzb. d. Win. Akad. Bd. 69, Abth. 2. — H. Baumhauer. Sitzb. d. Baier. Akad. 1874 et 1875. — Neues Jahrb. f. Min. 1876 et Zeitschr. f. Krist. depuis 1877.

On peut donc, avec ce procédé d'investigation, déceler dans un cristal des symétries que le polyèdre cristallin n'accuse pas. C'est ainsi que M. Baumhauer a pu, en corrodant des cristaux de sulfate de strychnine, montrer que bien que quadratiques et d'apparence holoédrique, ils sont en réalité hémiédriques holoaxes, ce qui est d'accord avec la rotation que ces cristaux font subir aux plans de polarisation des rayons lumineux.

M. Baumhauer a aussi très heureusement appliqué l'observation des figures de corrosion des cristaux à l'étude des cristaux formés de groupements complexes. Si en effet un cristal cubique est formé par la juxtaposition de plusieurs cristaux rhombiques, les figures de corrosion tracées sur les plans cristallins n'auront que la symétrie rhombique et les diverses orientations de ces figures pourront déceler le travail de marqueterie naturelle auquel le cristal doit sa structure.

PHÉNOMÈNES OPTIQUES

PRODUITS PAR LES SUBSTANCES CRISTALLISÉES

PAR M. E. MALLARD

I. — RAPPEL DES PRINCIPES ESSENTIELS DE LA THÉORIE DE LA LUMIÈRE

On sait que les phénomènes lumineux se produisent comme s'ils avaient pour cause les vibrations d'un certain fluide élastique, soustrait à l'action de la pesanteur et qu'on désigne sous le nom d'éther. Ces vibrations sont transversales, c'est-à-dire s'exécutent perpendiculairement à la direction de propagation. Une de ces vibrations peut toujours être supposée formée par la superposition ou la combinaison de deux vibrations rectilignes effectuées suivant deux droites rectangulaires passant par la position d'équilibre de la molécule.

Il est très aisé de représenter géométriquement l'une de ces vibrations rectilignes.

Vibration lumineuse d'une molécule. — Supposons en effet que le plan de la figure est normal à la direction de propagation; le point m_0 (fig. 1) situé sur

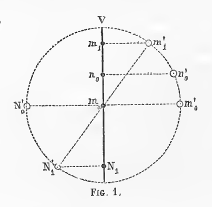


Fig. 1.

cette direction est la position d'équilibre d'une molécule d'éther qui met un temps T à accomplir une vibration complète. Cette vibration rectiligne s'effectue suivant m_0V ; l'écartement maximum de la molécule à partir de sa position d'équilibre est a.

On décrit avec m_0 pour centre et a pour rayon, une circonférence. On suppose un point fictif se mouvant sur cette circonférence avec une vitesse circulaire uniforme, ou en parcourant des arcs égaux dans des temps égaux, avec la condition que la circonférence entière soit parcourue pendant la durée T d'une vibration complète. La projection de ce point mobile fictif sur la direction m_0V de la vibration marque, à chaque instant, la position vraie qu'occupe la molécule réelle vibrante.

Composition de deux vibrations. — Phase. — Supposons la molécule sollicitée simultanément par deux mouvements vibratoires, s'exécutant suivant la même droite, ayant la même durée T, et la même amplitude a; le déplacement que chacune de ces deux vibrations tend à donner à la molécule est toujours représenté par la projection, sur la direction de vibration, d'un certain point fictif, qui, pour chacun des deux mouvements, se mouvra sur la circonférence du rayon a avec une vitesse uniforme égale pour chacun d'eux. La seule différence entre les deux vibrations consistera en ce que les points fictifs qui leur correspondent ne partent pas du même point de la circonférence. Si, par exemple, pour l'un d'eux, le point fictif part de m'_0, pour l'autre, il partira de n'_0, et l'arc $m'_0n'_0$ qui les sépare restera toujours de la même grandeur, puisque les deux points ont la même vitesse. Cet arc, ou plutôt l'angle qu'il sous-tend, est ce qu'on nomme la *phase* de l'un des rayons par rapport à l'autre.

Si la phase est nulle, les deux points fictifs restent toujours confondus, et le déplacement produit par l'une des vibrations s'ajoute toujours à celui que produit l'autre. Chacune des vibrations a son plein effet; la lumière produite par l'une d'elles est renforcée le plus qu'il est possible par la superposition de la seconde.

Si, au contraire, la phase est égale à une demi-circonférence, un des points fictifs partant de m'_0, l'autre partira de N'_0 ; lorsque celui qui part de m'_0 sera en m'_1, l'autre sera en n'_1 à l'extrémité du même diamètre; le déplacement produit par la première vibration serait m_0m_1, celui que produirait la seconde serait m_0N_1, et ces deux déplacements sont évidemment égaux et de signe contraire. Le déplacement résultant est donc nul, et les deux vibrations, en se superposant, se détruisent mutuellement. La lumière produite par la seconde, ajoutée à celle que produit la première, donne donc lieu non à un renforcement de lumière, mais à l'obscurité.

Si la phase du deuxième rayon est comprise entre zéro et π, la superposition de la deuxième vibration produira un effet intermédiaire entre celui qui caractérise ces deux phases extrêmes.

Il est d'ailleurs évident que les mêmes effets auraient lieu si l'on ajoutait à la phase φ un nombre quelconque de circonférences entières. La condition pour que les deux vibrations s'annulent est donc, d'une manière générale :

$$\varphi = 2n\pi + \pi = (2n + 1)\pi,$$

n étant un nombre entier quelconque.

Propagation des vibrations. — Longueur d'onde. — Soit AA′ (fig. 2) une certaine droite menée dans le milieu qui transmet la lumière. On imprime une vibration à l'une des molécules M située sur cette droite ; en vertu de l'élasticité du milieu, cette vibration se transmet à toutes les molécules qui étaient, au repos, situées sur la droite AA′. Si le point M était isolé dans l'espace, la vibration de M se transmettrait en réalité suivant toutes les directions de l'espace et se propagerait, en s'affaiblissant en raison inverse du carré de la distance parcourue, jusqu'aux limites les plus reculées de l'espace.

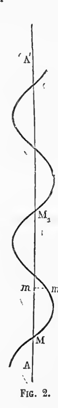


FIG. 2.

Nous supposerons, pour simplifier, que l'on force la vibration à se propager uniquement suivant la direction AA′ ; elle se propagera suivant cette droite avec une vitesse de propagation que nous appellerons v, sans s'affaiblir, au moins théoriquement, et en restant identique à elle-même.

Cela veut dire que si la molécule M, située sur AA′ dans sa position d'équilibre, se trouve, à un moment donné, déplacée de cette position d'une certaine quantité, ce déplacement, venant successivement affecter chacune des molécules de AA′, se trouvera affecter la molécule m, séparée de M par la distance l, au bout d'un temps t égal au temps employé par la lumière à parcourir la longueur l, c'est-à-dire à $\frac{l}{v}$.

Les positions occupées à un moment quelconque de la durée (celui par

exemple où la molécule M est à sa position d'équilibre), par les molécules situées sur AA′ au repos, sont ainsi représentées par une courbe périodique serpentante représentée figure 2. La molécule qui, au repos, est sur la droite AA′ en m, à une distance $mM = l$ de M, se trouve, au moment considéré, en m', ayant subi un déplacement mm'. Ce déplacement est, d'après ce qui a été dit plus haut, celui qui affectait M un certain temps t avant le moment actuel, et ce temps t est précisément celui qu'a employé le déplacement à se transporter, avec une vitesse uniforme v, de M en m, c'est-à-dire qu'il est égal à $\frac{l}{v}$.

On en conclut que si T est la durée d'une vibration complète, et λ la longueur parcourue pendant ce temps par le déplacement, c'est-à-dire une longueur telle que $T = \frac{\lambda}{v}$ ou $\lambda = vT$, λ est la distance qui sépare deux points placés de la même façon sur la courbe serpentante. Cette longueur λ est appelée *longueur d'onde* de la vibration. C'est la distance comprise par exemple entre deux nœuds identiques de la courbe, tels que M et M_1.

Pour concevoir la succession des déplacements de chaque molécule de AA′ à tous les instants successifs de la durée, il suffit de concevoir la courbe serpentante de la figure 2 supposée rigide, tirée suivant AA′ avec une vitesse uniforme égale à v.

Composition ou interférence de deux rayons vibrant rectilignement suivant la même direction et se propageant suivant la même droite. — Retard. — Supposons deux rayons se propageant suivant la même droite AA′ (fig. 3), ayant une vibration de même durée T, une même amplitude a, une même vitesse de propagation v; les deux rayons ne différeront que par la phase de la vibration, c'est-à-dire par cette circonstance que les deux vibrations n'ont pas le même instant de la durée pour origine.

Si, en vertu d'une vibration, le point M est sur AA′ à un instant donné; au même instant, en vertu de la deuxième vibration, le point qui est sur AA′ est un point N (fig. 3) séparé de M par la distance r. La courbe serpentante qui représente les positions des molécules du deuxième rayon est la même que celle qui représente la position des molécules du premier, sauf que celle-ci a subi un déplacement égal à MN. En d'autres termes, le premier rayon est en retard par rapport au second d'une longueur égale à r.

Le temps t employé par la lumière à se propager de M à N est $\frac{r}{v}$; pendant ce temps le point fictif qui sert à représenter la vibration d'une quelconque des molécules se déplace d'un angle égal à $\frac{2\pi t}{T}$, qui est la phase relative des deux rayons. En remplaçant t par $\frac{r}{v}$ et vT par λ, on voit qu'on a :

$$\varphi = \frac{2\pi r}{\lambda},$$

ce qui donne la phase φ en fonction du retard r ou réciproquement.

Lorsque $\varphi = \pi$, on a $r = \frac{1}{2}\lambda$; un des rayons est en retard par rapport à l'autre d'une demi-longueur d'onde, et les deux courbes serpentantes sont dans la position respective qui est représentée par la figure 4. Il est évident que le déplacement que chaque molécule de AA′ tend alors à prendre sous l'action de chacun

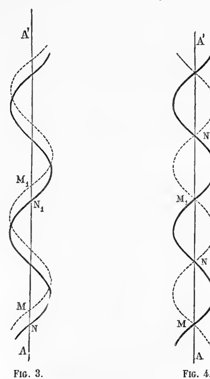


Fig. 3. Fig. 4.

des deux rayons est égal et de signe contraire, et, par conséquent, que le déplacement définitif est nul. Les deux rayons se détruisent mutuellement; on dit qu'ils interfèrent. Cet effet se produit toutes les fois que le retard $r = \frac{1}{2}\lambda$, ou plus généralement que l'on a

$$r = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda,$$

n étant un nombre entier.

Couleurs des diverses vibrations lumineuses. — On sait que *dans les milieux matériels*, et contrairement à ce qui a lieu pour le son, la vitesse v n'est point tout à fait égale pour les vibrations de toutes les amplitudes et de toutes les longueurs d'onde. On rappelle enfin que les différences dans la longueur d'onde des vibrations lumineuses se traduisent par des différences de couleurs. Les vibra-

tions lumineuses qui ont la durée d'oscillation la plus longue, c'est-à-dire en quelque sorte les plus graves, sont en même temps celles qui se propagent le plus vite. La succession des couleurs dans l'ordre croissant de la longueur d'onde est indiqué par le vers alexandrin :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge;

cet ordre est en même temps celui des vitesses de propagation croissantes.

Lorsque le milieu matériel (supposé toujours homogène, c'est-à-dire identique en chaque point) dans lequel se propage la lumière, est amorphe, toutes les directions menées dans le corps jouissent des mêmes propriétés; la propagation lumineuse est, comme dans l'éther, identique suivant toutes ces directions. En même temps, toujours comme dans l'éther, toutes les vibrations rectilignes de même longueur d'onde peuvent se propager avec la même vitesse suivant une direction quelconque, quelle que soit la direction de la vibration.

Réfraction. — Dispersion. — L'influence de la matière pondérable ne s'accuse dans les corps homogènes amorphes que par la diminution de la vitesse de propagation, diminution qui est d'ailleurs inégale pour les diverses couleurs. On sait que ce changement que la vitesse de propagation d'un rayon lumineux subit en passant du vide dans un corps matériel, est accompagné d'un changement de direction dans cette vitesse; c'est le phénomène de la réfraction.

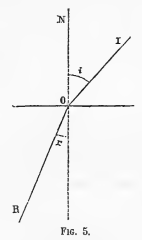


Fig. 5.

En général, si v est la vitesse de propagation dans le milieu A, v' cette vitesse dans le milieu B, OI et OR (fig. 5) les rayons incident et réfracté situés dans un même plan avec la normale à la surface de séparation en O, et faisant avec cette normale des angles égaux respectivement à i et r, on a :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{1}{v} : \frac{1}{v'} = n,$$

n étant l'indice de réfraction du milieu B par rapport au milieu A.

Les vitesses v et v' n'étant pas les mêmes pour les diverses couleurs, il en résulte que les divers rayons colorés qui composent un rayon de lumière blanche ne se réfractent pas de la même façon. C'est cette propriété qui permet d'étaler dans le spectre lumineux les couleurs composantes de la lumière blanche.

II. — THÉORIE DE LA DOUBLE RÉFRACTION

Les phénomènes de propagation lumineuse se modifient beaucoup lorsque le milieu qui transmet la lumière est cristallisé. Les différentes directions menées dans un semblable milieu ne sont plus en effet identiques entre elles, et ne propagent plus la lumière de la même façon.

Loi générale de la double réfraction. — Ellipsoïde optique inverse. — Une admirable théorie, due au génie de Fresnel, permet de lier les unes aux autres les particularités que possède, au point de vue de la propagation lumineuse, cha-

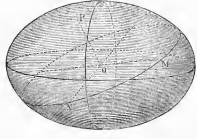


Fig. 6.

cune des directions menées, à partir d'un point O (fig. 6), dans un corps cristallisé.

On démontre qu'il existe pour ce corps un certain ellipsoïde à trois axes généralement inégaux, dont O est le centre et qui jouit des propriétés suivantes.

Si OP est une direction suivant laquelle la lumière se propage dans le cristal et si l'on coupe l'ellipsoïde par un plan normal à OP, l'intersection est une ellipse dont les axes sont OM et ON. Or les choses se passent comme si, suivant OP, il ne pouvait se propager que des vibrations dirigées suivant OM ou suivant ON. Chacune de ces vibrations se meut d'ailleurs suivant des vitesses différentes. La vibration parallèle à OM se meut avec une vitesse proportionnelle à $\frac{1}{OM}$, et la vibration parallèle à ON, avec une vitesse proportionnelle à $\frac{1}{ON}$.

L'ellipsoïde a reçu le nom d'*ellipsoïde optique inverse.*

Nous conviendrons d'appeler

$$\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c},$$

les grandeurs des axes de cet ellipsoïde; nous supposerons en outre toujours

$$a > b > c;$$

et par conséquent

$$\frac{1}{a} < \frac{1}{b} < \frac{1}{c}.$$

Les quantités a, b, c sont ce qu'on appelle les grandeurs des axes d'élasticité optique; la raison de cette dénomination ne saurait trouver place ici.

Il résulte d'abord de la loi générale qui vient d'être énoncée, que lorsqu'un

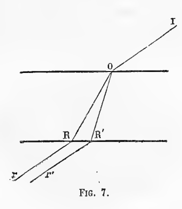


FIG. 7.

rayon lumineux IO (fig. 7) pénètre dans un milieu cristallisé, il doit s'y décomposer en deux, OR et OR′, ayant des vibrations rectangulaires entre elles. Ces deux rayons n'ayant pas la même vitesse de propagation ne suivent pas la même route; si l'épaisseur du cristal traversé est assez grande pour que les deux rayons divergents produits ainsi aient à la sortie du cristal un écartement notable RR′, les deux rayons émergents Rr et R′r' parallèles à OI seront notablement séparés l'un de l'autre, et si le rayon OI provient par exemple d'un point lumineux, on verra, après la traversée du cristal, deux images de ce point. Un objet vu à travers un cristal épais et bien transparent de spath d'Islande, par exemple, paraît donc double. De là le nom de *biréfringents* donnés aux milieux cristallisés.

En général, les observations optiques se font sur des lames assez minces pour que les deux rayons Rr et R′r' soient extrêmement peu distants l'un de l'autre et puissent être supposés se confondre en un seul. Les deux rayons sont d'ailleurs toujours réunis si le rayon incident tombe normalement à la surface de la lame.

Si le faisceau lumineux traverse la lame suivant la direction d'un axe d'élasticité, de l'axe $\frac{1}{c}$ par exemple, il se propagera suivant cette direction deux rayons vibrant, l'un suivant $\frac{1}{a}$ qui se propage avec la vitesse a, l'autre suivant $\frac{1}{b}$, qui se propage avec la vitesse b.

Conséquence de la symétrie des corps cristallisés. — Cristaux uniréfringents; biréfringents. — L'existence de l'ellipsoïde inverse et les remarquables propriétés dont il jouit se déduisent théoriquement de deux données : 1° de la continuité du phénomène, c'est-à-dire de cette notion simple qu'en passant d'une direction de l'espace à une autre très peu différente, le phénomène ne peut varier que très peu ; 2° de cette donnée expérimentale que dans un même corps les vitesses de propagation qui diffèrent le plus entre elles ne diffèrent cependant que d'une faible quantité. La théorie est entièrement indépendante de toute spéculation sur la structure des corps cristallisés. Il en résulte que cette théorie ne suggère aucune idée sur la manière dont l'ellipsoïde optique principal varie avec les constantes cristallographiques du corps.

Mais la considération de la symétrie qui régit les cristaux, suivant le système auquel chacun d'eux appartient, permet de poser quelques principes d'une très grande importance.

Supposons en effet qu'il y ait dans le cristal considéré un axe de symétrie binaire, c'est-à-dire que la structure *intérieure* du cristal soit telle que le milieu paraisse n'avoir pas changé de position lorsqu'on l'aura fait tourner de 180 degrés autour de cet axe. L'ellipsoïde optique inverse qui tourne avec le corps devra aussi, après la rotation de 180 degrés, se retrouver dans la même position ; cela ne peut avoir lieu que si l'axe de symétrie est un des axes de l'ellipsoïde.

On déduit donc de là les conclusions suivantes :

1° Dans le système binaire ou clinorhombique l'axe binaire du cristal coïncide avec l'un des axes de l'ellipsoïde ; les deux axes de cet ellipsoïde sont deux droites rectangulaires situées dans le plan de symétrie, mais dont l'orientation dans ce plan ne peut d'ailleurs être connue que par l'observation directe des phénomènes lumineux ;

2° Dans le système orthorhombique, les axes de l'ellipsoïde coïncident nécessairement avec les trois axes de symétrie binaire du cristal. Il n'y a plus d'inconnues, dans l'ellipsoïde, que les grandeurs de ces trois axes.

3° Dans les systèmes quadratique, ternaire et sénaire, il y a plus de deux axes de symétrie binaire dans un même plan perpendiculaire à l'axe principal. Chacun de ces axes binaires doit coïncider avec un axe de l'ellipsoïde, ou avec un axe de l'ellipse perpendiculaire à l'axe principal de symétrie. Cette ellipse ne peut avoir plus de deux axes que lorsqu'elle en a une infinité, c'est-à-dire lorsqu'elle est un cercle. Dans les systèmes précités qui ont un axe principal de symétrie, la section de l'ellipsoïde perpendiculaire à cet axe est donc un cercle, c'est-à-dire que l'ellipsoïde est de révolution autour de l'axe principal de symétrie ;

4° Enfin, dans le système cubique, il y a six axes binaires, et chacun d'eux doit être un axe de l'ellipsoïde ; or, l'ellipsoïde ne peut avoir plus de trois axes

que lorsqu'il se confond avec une sphère. L'ellipsoïde inverse des cristaux cubiques est donc une sphère.

On en peut immédiatement déduire que, dans les cristaux cubiques, toutes es directions de l'espace jouissent des mêmes propriétés optiques et que la propagation lumineuse s'y fait comme dans les milieux amorphes et homogènes. On désigne sous le nom commun de *uniréfringents* les corps amorphes et ceux qui sont cristallisés dans le système cubique.

L'observation justifie en général l'exactitude de ces déductions. On en peut tirer cette conclusion qu'au moins en général la symétrie de la structure intérieure des cristaux, révélée par l'étude des formes extérieures cristallines, est d'accord avec celle que révèle l'étude des phénomènes de propagation lumineuse. On conçoit d'ailleurs que cet accord puisse ne pas persister toujours. Il pourrait se faire, en effet, que la structure intérieure fût assez voisine de la symétrie pour ne pas produire un effet appréciable sur les formes extérieures, et que cette faible dissymétrie pût cependant devenir sensible dans les phénomènes bien plus délicats de la propagation lumineuse. C'est, en effet, ce qui se produit dans un assez grand nombre de substances réputées anomales.

Laissons de côté ces anomalies ; on peut dire en général que la symétrie de la structure cristalline se laisse aussi bien connaître par l'étude des phénomènes de propagation lumineuse que par celle des formes extérieures. Les études optiques peuvent donc être de précieux auxiliaires dans les recherches cristallographiques. Elles peuvent, d'ailleurs, se faire assez complètement sur des fragments de quelques dixièmes de millimètre et sans formes extérieures ; ils sont alors les seuls qui conduisent à quelques données sur la structure intérieure du corps. Il n'est donc pas étonnant que ces études aient pris, dans ces derniers temps, une importance assez considérable dans la science pour qu'il soit nécessaire d'en parler ici avec quelque détail.

Nous commencerons d'abord par donner quelques développements aux indications théoriques qui précèdent.

L'ellipsoïde optique inverse varie en général, pour une même substance, lorsqu'on passe d'une lumière homogène à une autre.

Pour les cristaux du système triclinique dans lesquels aucune condition de symétrie ne règle l'orientation des axes de l'ellipsoïde, cette orientation varie d'une couleur à une autre, ainsi que la grandeur même de ces axes.

Dans les cristaux du système monoclinique, les ellipsoïdes, correspondant à toutes les couleurs, ont tous un de leurs axes dirigé suivant l'axe de symétrie ; la grandeur seule de cet axe varie. Les orientations des deux autres axes de l'ellipsoïde, ainsi que leurs grandeurs, varient dans le plan de symétrie, d'une couleur à une autre.

Dans les autres systèmes cristallins, l'orientation des axes de l'ellipsoïde, réglée par celle des axes de symétrie, est la même pour toutes les couleurs ; la grandeur de ces axes varie seule.

Axes optiques, cristaux biaxes et uniaxes. — Il y a, dans tout ellipsoïde, deux plans qui le coupent suivant des cercles dont le rayon est égal à l'axe moyen $\frac{1}{b}$. Ces

deux sections circulaires, passant par l'axe $\frac{1}{b}$, sont perpendiculaires au plan qui contient les deux axes $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{c}$, et sont également inclinés sur l'un quelconque de ces deux axes. Les normales OI et OI′ (fig. 8) à ces deux plans sont donc contenues dans le plan des axes $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{c}$, et sont symétriquement placées par rapport à l'un quelconque d'entre eux, $\frac{1}{a}$, par exemple.

La section perpendiculaire à OI étant un cercle, a pour axe un quelconque de ses rayons. La lumière se propageant suivant OI, se transmet donc avec une même vitesse b, quelle que soit la direction de la vibration dans un plan perpen-

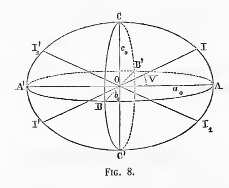


Fig. 8.

diculaire à OI. La lumière propagée suivant OI ou OI′ se comporte ainsi suivant ces directions particulières comme si le milieu était uniréfringent. On donne aux droites OI et OI′ le nom d'*axes optiques.*

On voit que ces axes optiques sont toujours contenus dans le plan qui contient l'axe maximum et l'axe minimum de l'ellipsoïde inverse. L'angle V formé par l'un des axes OI ou l'axe maximum $\frac{1}{a}$ est donné par la formule :

$$\text{tg V} = \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}} = \sqrt{\frac{b - c}{a - b}} \times \sqrt{\frac{b + c}{a + b}}.$$

Dans la plupart des cristaux, les grandeurs a, b, c, sont très peu différentes, et l'on peut considérer comme égal à 1 le rapport $\frac{b+c}{a+b}$; la formule peut donc s'écrire approximativement :

$$\text{tg V} = \sqrt{\frac{b - c}{a - b}}.$$

Dans les cristaux où l'ellipsoïde est de révolution, les deux axes optiques se confondent en un seul, qui est l'axe de révolution de l'ellipsoïde et est dirigé suivant l'axe de symétrie principal. Cet axe de révolution peut d'ailleurs être l'axe minimum $\frac{1}{a}$ ou l'axe maximum $\frac{1}{c}$. Dans le premier cas, l'axe de révolution est l'axe maximum de l'ellipsoïde, et le cristal est dit *négatif;* dans le second cas, l'axe de révolution est l'axe minimum, et le cristal est dit *positif.*

Par analogie, on appelle positifs les cristaux ayant des ellipsoïdes à trois axes inégaux, dans lesquels l'axe optique fait avec l'axe maximum $\frac{1}{c}$ un angle plus petit que 45 degrés, et négatifs ceux dans lesquels l'axe optique fait avec l'axe maximum $\frac{1}{c}$, un angle plus grand que 45 degrés.

Les cristaux pour lesquels l'ellipsoïde a trois axes inégaux, et qui, par conséquent, ont deux axes optiques, sont dits *biaxes.* Ils appartiennent nécessairement, d'après ce qu'on a vu plus haut, aux systèmes rhombique, clinorhombique, ou anorthique.

Les cristaux pour lesquels l'ellipsoïde est de révolution n'ont qu'un axe optique, et sont dits *uniaxes.* Ils appartiennent aux systèmes quadratique, ternaire ou sénaire.

III. POLARISATION CHROMATIQUE

Polariseurs et analyseurs. — Les propriétés optiques des substances biréfringentes s'observent en général sur des lames plus ou moins minces, à faces parallèles et découpées dans le cristal suivant des directions déterminées par rapport aux axes cristallographiques ou aux axes de l'ellipsoïde optique principal. Nous verrons plus tard comment ces lames peuvent être préparées.

On fait traverser la lame par un faisceau lumineux polarisé rectilignement, c'est-à-dire dont les vibrations lumineuses s'effectuent suivant une direction unique.

Pour obtenir un semblable faisceau, on fait traverser, à la lumière naturelle, un appareil qu'on appelle le *polariseur.* Après être sorti de la lame et avant d'arriver à l'œil, le faisceau traverse encore un autre appareil de polarisation qu'on appelle l'*analyseur.*

On sait que la lumière, dite naturelle, telle qu'elle est émise par les sources lumineuses, se compose de vibrations dont l'orientation (dans le plan perpendiculaire à la direction de la propagation) est quelconque et change brusquement et sans régularité, dans un intervalle de temps d'une brièveté comparable à celle de la vibration même. Les appareils de polarisation ont pour but de régulariser cette vibration, en quelque sorte désordonnée, et de rendre la vibration du faisceau parallèle à une direction donnée ; le faisceau ainsi modifié est dit *polarisé.*

Les principaux appareils de polarisation sont les suivants :

1° Une lame découpée dans un cristal coloré de tourmaline, parallèlement à l'axe de symétrie ternaire de cette substance cristalline. Un faisceau lumineux qui traverse normalement cette lame, ne possède à peu près plus que des rayons vibrant suivant une direction parallèle à l'axe. L'inconvénient de cet appareil extrêmement simple, est de colorer le faisceau lumineux et de perdre beaucoup de lumière;

2° Une accumulation de petites lames de verre sans tain à faces bien parallèles qu'on désigne sous le nom de pile de glaces. Si l'on veut renvoyer la lumière polarisée dans la direction GH (fig. 9), on place la pile AB de manière que GH soit incliné sur le plan AB d'un angle égal à 35°25′. On place l'appareil devant une fenêtre, et on reçoit la lumière diffuse des nuées sur un miroir CD qui la renvoie sur AB.



Fig. 9.

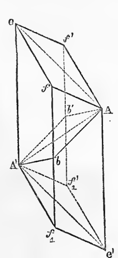


Fig. 10. — Prisme de Nicol.

Les rayons de lumière qui prennent le chemin GH ne possèdent plus que des vibrations parallèles à la surface de la pile ;

3° Un prisme de Nicol, ou, comme on dit habituellement, un Nicol ; c'est un parallélipipède allongé, découpé par clivage dans un spath d'Islande. Le parallélipipède, qui doit avoir des dimensions convenablement calculées, est séparé en deux par un trait de scie A*b* A′*b*′ (fig. 10), normal au plan de symétrie A*e* A′*e*′ et allant d'un sommet culminant A à un autre sommet culminant A′ du rhomboèdre ; il est ensuite recollé avec du baume de Canada. Un faisceau de lumière qui traverse ce parallélipipède dans une direction parallèle à l'une de ses arêtes latérales A′*e*, n'a plus que des vibrations rectilignes normales à A′*e* et situées dans le plan de symétrie A*e*A′*e*′.

Tous ces appareils peuvent servir aussi bien de polariseur que d'analyseur.

Microscope polarisant. — Les observations peuvent se faire en lumière parallèle, c'est-à-dire en faisant traverser la lame par un faisceau de lumière dont

les rayons sont parallèles entre eux comme s'ils émanaient d'un corps lumineux situé à l'infini. On se sert ordinairement alors d'un microscope ordinaire auquel on a ajouté des appareils de polarisation. Le faisceau de lumière introduit est parallèle à l'axe du microscope.

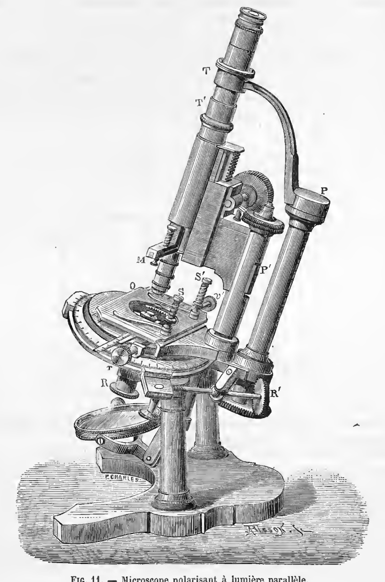


Fig. 11. — Microscope polarisant à lumière parallèle.

Le porte-objet O S S′ du microscope (fig. 11), peut tourner autour de l'axe de l'appareil ; un limbe divisé permet de mesurer exactement la grandeur de la rotation. La lame cristalline est fixée par des pinces S et S′ sur un support qui

peut prendre, au moyen de deux vis V, V′, deux mouvements de translation exactement rectangulaires, de manière à pouvoir observer successivement chacune des régions de la lame.

Au-dessous du porte-objet on dispose un polariseur R, qui est généralement un Nicol. On place l'analyseur qui est aussi le plus souvent un Nicol, soit dans le tube même du microscope au-dessus de l'objectif, soit au-dessus de l'oculaire. Dans ce dernier cas, il faut que le Nicol trouve place entre l'oculaire et l'anneau oculaire où l'œil doit se placer pour recevoir le maximum de lumière. La hauteur assez grande qu'on est obligé de donner au Nicol peut être un obstacle pour certains oculaires ; on peut lui substituer soit un prisme de Prasmowski, dont la construction est analogue au Nicol mais dont la hauteur est moindre, soit un simple rhomboèdre de spath. Ce rhomboèdre donne de l'objectif deux images où viennent se croiser, dans l'une les rayons vibrant dans un sens, dans l'autre les rayons vibrant perpendiculairement. Il suffit de cacher, par un écran, l'une de ces images pour ne recevoir dans l'œil que des rayons vibrant parallèlement et pour transformer par conséquent le spath en analyseur.

Lame cristalline observée avec de la lumière homogène. — Supposons d'abord que l'on regarde dans le microscope pourvu du polariseur et de l'analyseur, éclairé par de la lumière homogène et avant qu'on ait placé la lame sur le porte-objet.

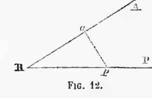


Fig. 12.

Le polariseur ne laisse entrer que les vibrations dirigées suivant RP (fig. 12). L'analyseur ne laisse émerger que les vibrations dirigées suivant RA ; or un déplacement Rp, dirigé suivant RP, peut toujours être supposé composé de deux déplacements : l'un Ra, dirigé suivant RA ; l'autre ap', dirigé suivant une perpendiculaire à RA ; c'est-à-dire que la vibration dirigée suivant RP peut toujours être supposée composée de deux vibrations rectangulaires, l'une dirigée suivant RA que transmet sans altération l'analyseur, l'autre dirigée perpendiculairement à RA et qu'arrête complètement l'analyseur.

Il est évident que la vibration Ra dirigée suivant RA a d'autant plus d'importance que l'angle PRA est plus petit.

Si RA et RP sont parallèles, l'analyseur transmet la vibration tout entière ; si RA et RP sont perpendiculaires, la composante vibratoire transmise par l'analyseur est nulle ; la superposition du polariseur et de l'analyseur produit l'obscurité.

Plaçons maintenant la lame cristalline sur le porte-objet ; elle sera traversée normalement par le faisceau lumineux polarisé émergeant du polariseur. Si dans l'ellipsoïde principal qui correspond à la lumière homogène em-

ployée, on prend la section elliptique déterminée par un plan parallèle à celui qui limite la lame, on sait que la lame traversée normalement par un faisceau lumineux ne laisse propager que deux vibrations parallèles aux deux axes de cette ellipse, chacune d'elles se propageant avec une vitesse proportionnelle à la grandeur de l'axe auquel elle est parallèle. Les directions de ces deux axes peuvent être marquées sur la lame si l'on connaît l'ellipsoïde principal et l'orientation de la lame par rapport à cet ellipsoïde. Les deux directions ainsi marquées sur la lame en sont ce qu'on appelle les *sections principales*.

Supposons, comme cela a généralement lieu pour l'observation, que le polariseur et l'analyseur soient croisés à angle droit; l'obscurité est faite et l'observateur ne reçoit aucune lumière. On place alors la lame sur le porte-objet dans une position quelconque.

Soit $a = \mathrm{R}p$ (fig. 13) l'amplitude de la vibration incidente dirigée suivant RP, Ro et Re, les deux sections principales de la lame, ou les directions des deux

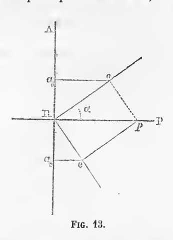


FIG. 13.

vibrations, rectangulaires entre elles, qu'elle transmet. En faisant le triangle Rop rectangle en o, Ro est l'amplitude de la vibration transmise suivant Ro, po celle de la vibration transmise suivant Re. La vibration Ro donne une vibration dirigée suivant RA dont l'amplitude est Ra_0; la vibration po donne une autre vibration ayant la même direction et dont l'amplitude est la même, puisque les projections de Ro et po sur RA sont égales entre elles.

Mais il faut remarquer que, lorsque la molécule vibrante dans la vibration incidente est en p, les molécules dans les vibrations composantes sont en o et e. Si les deux vibrations Ro et Re marchent avec la même vitesse, lorsque la molécule est en a_0 en vertu de la composante de Ro, elle est en a_e en vertu de la composante de Re; les deux composantes Ra_0 et Ra_e de même amplitude, se produisant suivant la même droite, mais dans des directions opposées, se comportent comme si elles étaient en retard l'une par rapport à l'autre de $\frac{1}{2}\lambda$; elles s'annulent donc et la lame introduite ne produit aucun effet lumineux. C'est ce qui arrive lorsque la lame est amorphe ou lorsqu'elle est découpée, dans un cristal, perpendiculairement à un axe optique.

Mais, en général, la lame étant cristalline, les vibrations Ro et Re ne marchent pas dans cette lame avec la même vitesse ; l'une ayant une vitesse de propagation u_0, l'autre marche avec une vitesse u_e. Les deux vibrations, au sortir de la lame, ne se trouvent donc plus dans la relation qui permet à leur composante suivant R A de se détruire. Elles ne se détruisent donc plus, au moins en général, et l'introduction de la lame supprime l'obscurité produite par le croisement à angle droit du polariseur et de l'analyseur.

Toutefois ce rétablissement de la lumière n'a pas lieu, et l'obscurité persiste si l'épaisseur ε de la lame est telle que le retard acquis par les deux vibrations en traversant la lame soit précisément égal à une longueur d'onde, car elles se trouveront alors à la sortie de la lame dans les mêmes conditions qu'à l'entrée

Les temps employés par chacune des vibrations à parcourir la lame d'épaisseur E, ont respectivement pour valeur $\frac{e}{u_0}$ et $\frac{e}{u}$. Si u est la vitesse de propagation dans l'air, et λ la longueur d'onde dans l'air, l'épaisseur d'air o qui serait traversée par la vibration de vitesse u_o dans le même temps que l'est la lame est donnée par l'expression

$$\frac{o}{u} = \frac{\varepsilon}{u_o}.$$

De même l'épaisseur d'air e qui serait traversé par la vibration u_e dans le même temps que l'est la lame, est donnée par l'expression

$$\frac{e}{u} = \frac{\varepsilon}{u_e}.$$

Le retard relatif des deux rayons introduit par la lame est donc le même que celui de deux rayons qui se mouvraient dans l'air, l'un en effectuant un chemin égal à o, l'autre un chemin égal à e. Ce retard évalué en longueurs parcourues par la lumière dans l'air est donc

$$r = o - e = u\varepsilon\left(\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}\right);$$

ou simplement

$$o - e = \varepsilon\left(\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}\right),$$

si, comme on le fait ordinairement, on prend la vitesse dans l'air (très peu différente de la vitesse dans l'éther) pour unité.

Lorsque $o - e = \lambda$ ou plus généralement $o - e = n\lambda$, n étant entier, la lame cristalline ne s'éclaire pas entre deux polariseurs croisés à angle droit.

Pour toutes les épaisseurs intermédiaires à celles qui sont données par cette formule, la lame ne donne l'obscurité que lorsque l'une des directions $a\,o$ et $a\,e$ est parallèle à aP ; pour toute autre orientation de la lame, une certaine quantité

de lumière passe, et cette quantité est évidemment maximum lorsque $\alpha = 45$ degrés, car alors l'amplitude R a_0 de la vibration composante, suivant RA, est maxima.

Il est presque inutile d'ajouter que les épaisseurs de la lame qui suppriment la lumière varient avec la nature de la lumière employée, puisque λ n'a pas la même valeur. La valeur de λ va en décroissant dans le spectre depuis les rayons rouges, pour lesquels λ est le plus grand, jusqu'aux rayons violets, pour lesquels il est minimum. En faisant croître graduellement l'épaisseur de la lame, ce sont donc les rayons violets qui sont supprimés les premiers, et la même lame qui supprime les rayons violets laisse encore passer les rayons des autres couleurs et particulièrement les rayons rouges.

Lame cristalline observée avec de la lumière blanche. — De la discussion qui précède, il est très aisé de déduire les phénomènes qui se passent lorsque, à la lumière homogène, on substitue la lumière blanche. Si la lame a une épaisseur telle que les rayons violets soient supprimés, les rayons rouges domineront dans la lumière que transmettra l'analyseur; la lame paraîtra colorée en rouge. En général, la lame paraîtra donc colorée d'une teinte qui dépendra de son épaisseur. C'est ce qui a fait donner à ces phénomènes le nom de polarisation colorée. La teinte de la lame ne varie pas lorsqu'on la tourne d'une façon quelconque entre le polariseur et l'analyseur, mais elle acquerra la vivacité maxima lorsque l'une de ses sections principales sera à 45 degrés de la section principale du polariseur. Elle disparaîtra complètement pour faire place à l'obscurité, lorsque l'une des sections principales est parallèle ou perpendiculaire à la vibration que transmet le polariseur.

La teinte prise par la lame devient un gris blanchâtre uniforme lorsque cette lame est trop épaisse. En effet, le retard des deux rayons est alors grand, et comprend plusieurs fois une longueur d'onde. Supposons que λ soit la longueur d'onde de la couleur qu'arrête la lame,

$$o - e = n\lambda \quad \text{ou} \quad \varepsilon\left(\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}\right) = n\lambda,$$

ou enfin

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{n}\left(\frac{1}{u_o} = \frac{1}{u_e}\right).$$

Soit au contraire λ' la longueur d'onde de la couleur que la lame laisse passer le mieux,

$$\lambda' = \frac{\varepsilon}{n + \frac{1}{2}}\left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u_e}\right).$$

Si n est grand, ces deux valeurs sont presque identiques; c'est-à-dire que si un certain rouge est arrêté, un autre rouge très voisin de celui-là passe au contraire avec facilité. La lumière transmise contiendra donc au moins toutes les couleurs principales du spectre, ce qui donnera une teinte gris blanchâtre.

Pour une même substance, la teinte varie avec l'épaisseur de la lame, ou plutôt avec le retard r, que cette épaisseur introduit entre les deux rayons. Lorsque l'épaisseur ou le retard augmente progressivement, la teinte suit une loi de progression qui ne varie pas beaucoup avec la nature de la substance (1). Cette loi est naturellement périodique jusqu'à un certain point, c'est-à-dire qu'on retrouve à peu près périodiquement les couleurs principales du spectre. Le premier rouge que l'on rencontre est dit de 1er ordre ; le deuxième est dit de 2e ordre, etc., et de même pour les autres couleurs.

Le tableau suivant, qu'on désigne sous le nom d'échelle chromatique de Newton, donne la teinte que l'on observe entre deux Nicols croisés pour des retards graduellement croissants.

ÉCHELLE CHROMATIQUE DE NEWTON.

Numéros d'ordre.	Retards r en millionièmes de millimètre.	Teintes vues entre deux Nicols croisés à angle droit.
		Premier ordre.
1	0	noir.
2	40	gris de fer.
3	97	gris de lavande.
4	158	gris bleu.
5	218	gris plus clair.
6	234	blanc avec une légère teinte verte.
7	259	blanc presque pur.
8	267	blanc jaunâtre.
9	275	jaune paille.
10	281	jaune paille.
11	306	jaune clair.
12	332	jaune brillant.
13	430	jaune orangé.
14	505	orangé rougeâtre.
15	536	rouge chaud.
16	551	rouge plus foncé.
		Deuxième ordre.
17	565	pourpre.
18	575	*violet* (teinte sensible).
19	589	indigo.
20	664	bleu.
21	728	bleu verdâtre.
22	747	vert.
23	826	vert plus clair.

(1) Cette loi de progression serait identique si, pour une même substance, les ellipsoïdes optiques principaux étaient semblables entre eux pour toutes les couleurs, et si le rapport de similitude de l'ellipsoïde d'une couleur à celui d'un autre, était le même pour toutes les substances. Les cristaux qui ne satisfont pas à cette condition sont dits avoir une *dispersion cristalline*. Cette dispersion existe dans tous les cristaux ; elle est faible pour la plupart d'entre eux.

24	843	vert jaunâtre.
25	866	jaune verdâtre.
26	910	jaune pur.
2	948	orangé.
28	998	orangé rougeâtre vif.
29	1101	rouge violacé foncé.

Troisième ordre.

30	1128	VIOLET BLEUATRE CLAIR (teinte sensible).
31	1151	indigo.
32	1258	bleu, teinte verdâtre.
33	1334	vert bleuâtre, vert d'eau.
34	1376	vert brillant.
35	1426	jaune verdâtre.
36	1495	rouge rose.
37	1534	rouge carmin.
38	1621	carmin pourpre.
39	1652	*gris violacé* (teinte sensible).
40	1682	gris bleu.
41	1711	bleu verdâtre clair.
42	1745	vert bleuâtre.
43	1811	vert brun clair.
44	1927	gris vert clair.
45	2007	gris presque blanc.

Lorsqu'on passe d'une teinte de ce tableau à une autre teinte correspondant à un retard plus considérable, on dit que la teinte monte. Lorsque l'inverse a lieu, la teinte baisse.

Pour avoir l'épaisseur d'une lame qui donne une certaine teinte de ce tableau, il suffit de multiplier le retard correspondant indiqué dans la deuxième colonne, par l'expression $\frac{1}{\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}}$ qui convient à la lame considérée. En effet, le retard communiqué par la lame est :

$$o - e = \varepsilon \left(\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}\right) = r,$$

d'où l'on tire :

$$\varepsilon = \frac{r}{\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}}.$$

A épaisseur égale, le retard le plus grand, c'est-à-dire la teinte la plus élevée, est donné par la lame pour laquelle $\frac{1}{u_o} - \frac{1}{u_e}$ ou $\frac{u_o u_e}{u_e - u_o}$ est le plus petit, ou pour laquelle $u_e - u_o$ est le plus grand. Pour une substance dont les axes de

l'ellipsoïde optique ont pour grandeurs relatives a, b, c, la valeur maxima de $u_e - u_o$ est égale à $a - c$. Elle est donc donnée par une lame taillée perpendiculairement à l'axe moyen b.

On trouvera, dans le tableau ci-joint, les épaisseurs qu'il faut donner à des lames de différentes substances cristallines, taillées perpendiculairement à l'axe moyen b, pour qu'elles donnent le rouge du 1[er] ordre :

Noms des susbtances.	Épaisseurs donnant le rouge de premier ordre.
Spath	0,00293
Aragonite	0,00323
Zircon	0,0107
Karsténite	0,0131
Épidote	0,0144
Péridot	0,0153
Diopside	0,0186
Paranthine	0,0261
Tourmaline	0,0317
Dipyre	0,0360
Barytine	0,0478
Cordiérite	0,0493
Andalousite	0,050
Topaze	0,059
Quartz	0,0605
Gypse	0,0609
Corindon	0,0678
Orthose	0,0791
Émeraude	0,0915
Néphéline	0,1107
Apatite	0,124
Idocrase	0,266
Pennine	0,554

Lame oblique au faisceau lumineux. — Nous avons toujours supposé, dans

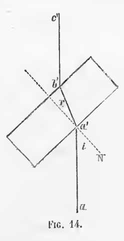


Fig. 14.

ce qui précède, que les rayons traversent la lame L normalement à ses deux

faces. S'il en est autrement, on pourra encore appliquer la même théorie, mais il faudra prendre, pour épaisseur de la lame, la longueur $a'b'$ (fig. 14) du chemin que parcourt réellement le rayon dans la lame. Les deux vibrations transmises sont celles qui peuvent se transmettre suivant la direction $a'b'$.

Cette direction n'est pas la même que celle du rayon incident aa'. On peut presque toujours déduire la déviation $a'b'$ de la direction aa', en supposant que la vitesse de propagation lumineuse dans le cristal est la vitesse moyenne donnée par la grandeur de l'axe moyen b de l'ellipsoïde optique principal. On a donc :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = b.$$

Taille de la lame cristalline. — Les propriétés optiques des substances cristallines s'observent sur des lames plus ou moins minces. Ces lames s'obtiennent aisément en usant la substance par frottement sur un corps plus dur qu'elle ne l'est elle-même. Pour les cristaux très durs, on emploie de l'émeri délayé dans l'eau et répandu sur un disque de laiton ou de fonte bien plat. On commence avec de l'émeri assez gros pour aller plus vite, on achève avec de l'émeri fin. On donne le poli en remplaçant l'émeri par du rouge d'Angleterre ou de la potée d'étain. On va plus vite en donnant au disque un mouvement de rotation au moyen d'un tour d'opticien.

Pour maintenir la substance cristalline contre le disque, on la fixe sur une lame de verre au moyen d'arkanson ou de baume du Canada. Ces substances, qui se trouvent dans le commerce pour l'usage des opticiens, sont fondues à une douce chaleur sur la lame de verre ; on place le cristal dans le liquide chaud en lui donnant la position convenable ; le liquide ne tarde pas à se solidifier, et l'adhérence est assez grande pour qu'on n'ait pas à craindre en général le décollement du cristal pendant l'opération. Lorsqu'on a usé et poli le cristal d'un côté, on le décolle en faisant fondre la résine, et on le retourne pour user et polir de l'autre côté une face parallèle.

Lorsque la lame est préparée, on la colle au moyen du baume de Canada, rendu liquide par la chaleur ou le chloroforme sur une lame de verre à faces bien parallèles.

Pour les substances tendres comme le sont généralement les cristaux artificiels, on les taille grossièrement avec un canif, et on achève de les façonner en les frottant sur du verre dépoli. Si le cristal peut s'altérer par la chaleur, on ne peut pas le plonger dans le baume chaud pour le faire adhérer à la plaque de verre ; on peut alors employer une dissolution de baume de Canada dans le chloroforme. Cette dissolution, en s'évaporant, laisse le baume solide qui produit l'adhérence du cristal au bout d'un temps plus ou moins long.

Il est important, pour la netteté de l'observation, que les deux faces, mais surtout la face supérieure libre, aient un beau poli, car autrement la diffusion que produisent dans la lumière émergente les petites aspérités de la lame fait perdre beaucoup de lumière et nuit à la netteté des phénomènes. Lorsqu'on ne peut pas donner à la face supérieure le poli convenable (ce qui arrive, par exemple, pour les lames découpées dans les roches), on noie la lame dans le baume, et

on la recouvre par une lame de verre très mince. Le baume remplit les petites anfractuosités de la surface de la lame, et comme l'indice du baume n'est pas très différent, en général, de celui des substances cristallines, la diffusion produite par ces anfractuosités disparaît ou est très fortement atténuée.

On peut s'adresser d'ailleurs, pour la préparation de ces lames, à un opticien.

Production d'une lumière homogène. — On observe ordinairement avec la lumière blanche, mais on peut se servir aussi, dans certains cas, de lumière homogène. Pour avoir de la lumière homogène, on peut étaler, par un prisme de verre le spectre de la lumière blanche, et isoler dans une région donnée de ce spectre, par une fente étroite, une fraction presque linéaire. Ce moyen d'expérimentation ne donne qu'une faible intensité lumineuse; il est beaucoup plus commode de se servir d'une source lumineuse n'émettant que des rayons d'une seule couleur.

La source lumineuse homogène la plus employée est celle du chlorure de sodium, qui donne de la lumière jaune correspondant à une longueur d'ondulation bien définie. Il suffit, pour l'obtenir, d'employer une lampe à alcool dans laquelle on a fait dissoudre un petit fragment de sel marin. On obtient une intensité lumineuse beaucoup plus grande en plaçant dans la flamme incolore d'un bec Bunsen, un petit panier de fil de platine contenant un fragment de sel marin.

On peut substituer au chlorure de sodium du chlorure de lithium, qui donne de la lumière rouge, ou du chlorure de thallium donnant de la lumière verte.

Emploi de la polarisation chromatique en lumière parallèle pour résoudre certains problèmes cristallographiques. — On peut employer l'observation des phénomènes optiques pour savoir si une substance donnée est cristallisée ou amorphe.

On taille dans la substance une lame à forces parallèles, et on la place sur le porte-objet du microscope entre deux Nicols croisés. Si la lumière est rétablie, sauf pour deux positions particulières de la lame, on est assuré que la substance est cristallisée.

Si la lumière n'est pas rétablie, cela peut tenir ou à ce que le cristal est uniréfringent (c'est-à-dire amorphe ou cristallisé dans le système cubique) ou à ce que la lame a été taillée perpendiculairement à un axe optique, ou enfin à ce que l'épaisseur de la lame se trouve être, par hasard, celle pour laquelle les rayons émergents interfèrent entre eux et se détruisent.

On déciderait le choix entre ces deux dernières alternatives et la première en inclinant la lame sur l'axe du microscope. Si, malgré cette inclinaison, la lumière n'est pas rétablie, le cristal est uniréfringent. Si elle est rétablie, on n'aura plus le choix qu'entre les deux dernières alternatives; la dernière pourrait être écartée comme tout à fait invraisemblable, on l'éliminera d'ailleurs d'une façon certaine, si l'on constate que la lumière n'est pas rétablie, même après avoir diminué un peu l'épaisseur de la lame.

Si la lame taillée présente une ou plusieurs directions cristallines bien nettes, telles que la trace d'un plan de clivage, ou une arête cristalline, il est impor-

tant de déterminer l'angle que fait cette direction avec l'une des sections principales de la lame.

A cet effet on commence d'abord par placer la section principale du polariseur parallèlement à la ligne zéro du limbe du microscope. L'appareil peut d'ailleurs être disposé de façon que cette condition soit toujours remplie. S'il n'en est pas ainsi, on commence par placer le réticule du microscope de manière qu'un de ses fils soit parallèle à la ligne zéro. Pour y arriver, on place le porte-objet au zéro, on vise avec le microscope un point, tel qu'un grain de poussière placé sur le porte-objet, et on met l'image en contact avec le fil du réticule en déplaçant le porte-objet, au moyen de la vis convenable, perpendiculairement à la ligne zéro. On déplace alors cette image en faisant marcher le porte-objet parallèlement à la ligne zéro. Si le fil est parallèle à cette ligne, l'image du grain de poussière ne quittera pas le fil; en tournant le réticule jusqu'à ce que cette condition soit remplie, on arrivera donc à placer le fil parallèlement à la ligne zéro.

On prend alors une lame mince cristalline dont une section principale optique est déterminée par une arête cristalline très nette; on peut choisir un petit cristal de mésotype ou un fragment de clivage d'anhydrite dont les arêtes sont toutes parallèles à des axes de symétrie. On place cette substance sur le porte-objet de manière que la section principale visible soit en contact avec le fil du réticule; et par conséquent parallèle à la ligne zéro du limbe. On tourne ensuite le polariseur et l'analyseur de manière qu'ils fassent l'obscurité et que cette obscurité ne soit pas rétablie par le cristal; on est sûr alors que la section principale du polariseur est parallèle à une des sections principales du cristal, c'est-à-dire parallèle ou perpendiculaire à la ligne zéro.

L'appareil ainsi disposé et le polariseur et l'analyseur croisés à angle droit, on indroduit sur le porte-objet la lame à observer, et on la place de manière que la direction cristalline qui y est visible soit en coïncidence avec le fil de réticule; on tourne ensuite le limbe du porte-objet jusqu'à ce que la lame rétablisse l'obscurité. L'angle dont on a tourné mesure évidemment l'angle de l'une des sections principales de la lame avec la direction cristallographique considérée.

Des observations de ce genre peuvent souvent fixer sur le système cristallin.

On peut remarquer en effet que les directions d'extinction d'une lame cristalline donnée dépendent, suivant une loi assez complexe, de l'orientation de cette lame par rapport aux axes de l'ellipsoïde principal et de la grandeur même de ces axes, laquelle n'a aucun rapport avec les paramètres cristallographiques. Il n'arrive donc pas, en général, que la direction d'extinction coïncide avec une ligne cristallographique, sauf dans le cas où cette ligne est un axe de symétrie ou perpendiculaire à un axe de symétrie. On peut donc être à peu près assuré que l'une de ces deux conditions est réalisée lorsqu'on constate qu'une lame cristalline s'éteint suivant une certaine direction cristallographique.

Supposons, par exemple, que la substance donnée est une baguette prismatique non terminée dont la section droite est un certain parallélogramme *abcd* (fig. 15). On taille une lame suivant cette section droite, et l'on constate que l'extinction a lieu suivant la bissectrice de l'angle *abc*, et celle de l'angle *bad*. L'une de ces deux bissectrices est presque certainement un axe de symétrie.

On taille ensuite une lame parallèle, à l'une des faces latérales du prisme, celle qui comprend *ad* par exemple. Si l'on constate que la direction d'extinction est oblique sur *ad*, on en conclura que la hauteur du prisme n'est pas un axe de symétrie, et comme cette hauteur est perpendiculaire au plan *bad*, il ne peut pas y avoir deux axes de symétrie dans ce plan, mais un seul. Le cristal est clinorhombique. On déterminerait la position de l'axe de symétrie, en taillant une autre lame perpendiculaire à l'une des bissectrices; cette lame s'éteindrait suivant la direction de l'autre bissectrice, si celle-ci était un axe de symétrie.

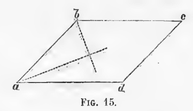


Fig. 15.

Si, au contraire, la lame menée suivant *ad* et la hauteur s'éteignait suivant l'une de ces droites, on en conclurait que la hauteur est un axe de symétrie, puisque *ad* ne peut en être un ; et comme on a déjà constaté l'existence d'un axe au moins de symétrie dans le plan *bad*, le cristal serait orthorhombique.

Phénomènes produits par la superposition de deux lames cristallines. — Lames sensibles. — Jusqu'ici nous ne nous sommes occupés que du cas d'une seule lame cristalline placée entre les Nicols; on peut aussi avoir deux lames cristallines A et B superposées. Nous ne considérerons que le cas où les sections principales des deux lames coïncident entre elles.

Il est clair que si la vibration de A, la plus lente à se propager, coïncide avec celle de B qui est aussi la plus lente, les retards produits individuellement par chacune des deux lames s'ajoutent, et l'effet est le même que si l'on avait augmenté l'épaisseur de la lame A.

Si, au contraire, à la vibration la plus lente de la lame A est superposée la vibration la plus rapide de B, il est clair que les retards de chacune des deux lames se retranchent au lieu de s'ajouter, et l'effet est le même que si l'on avait diminué l'épaisseur de la lame qui produit le plus grand retard.

Dans le premier cas, on voit donc la teinte monter, si l'on opère avec la lumière blanche; dans le second cas, au contraire, elle descend.

Il y a, pour certaines épaisseurs des lames cristallines, des teintes (violettes entre deux Nicols croisés), particulièrement sensibles, c'est-à-dire telles que pour de très petites variations d'épaisseur de la lame, la teinte varie assez brusquement en passant au rouge d'une part, au bleu de l'autre.

On peut se servir des lames qui présentent ces teintes sensibles pour manifester les propriétés biréfringentes dans des substances qui ne les possèdent qu'à un degré trop faible pour les manifester d'elles-mêmes d'une manière nette, mais assez grand néanmoins pour modifier d'une façon très appréciable la couleur de

la teinte sensible. Si l'on connaît d'avance la direction de la vibration la plus lente de la lame sensible, on déterminera en même temps très aisément quelle est, pour la lame cristalline observée, celle de la vibration la plus lente. En effet, quand les deux vibrations les plus lentes sont superposées, la teinte de la lame sensible monte et passe du violet au bleu. La teinte descend et passe du violet au rouge dans le cas contraire.

Lames minces découpées dans les roches. — Un des cas les plus intéressants est celui de l'étude d'une lame mince découpée dans une roche formée d'éléments divers. La lame est amenée à une épaisseur très faible, et telle que tous les éléments de la roche, sauf quelques substances absolument opaques, comme le fer oxydulé, soient devenus transparents.

La lame étant placée sur le porte-objet entre les deux Nicols croisés, un simple coup d'œil montre quels sont les éléments cristallisés, puisque ce sont les seuls qui laissent alors passer la lumière. On distinguera d'ailleurs les substances peu biréfringentes telles que le feldspath et le quartz, qui prennent seulement une teinte grisâtre, des substances très biréfringentes telles que l'amphibole, le pyroxène, le péridot, qui se parent de teintes colorées plus ou moins vives.

Pour déterminer un élément avec plus de précision, on peut, s'il montre une direction cristallographique remarquable telle que la trace d'un plan de clivage, mesurer l'angle que fait cette direction avec celle suivant laquelle l'élément s'éteint. Il est vrai que l'orientation, dans le cristal, de la direction cristallographique observée, n'est pas connue, puisque la lame a été taillée suivant un plan quelconque ; mais on peut quelquefois remédier à cet inconvénient lorsque l'élément considéré se trouve disséminé avec abondance dans la lame.

Supposons, par exemple, que l'on observe de nombreux fragments d'une substance très biréfringente montrant un clivage très facile et une extinction se produisant, sur tous les fragments, parallèlement à la direction du clivage ; il faudra en conclure que le cristal est uniaxe et que l'axe principal est perpendiculaire au clivage, car pour que la section de l'ellipsoïde principal par le plan de clivage ait un axe dirigé suivant une droite quelconque, il faut que cette section soit un cercle. Il devient à peu près certain que la substance est un mica uniaxe. On peut corroborer cette conclusion en cherchant, par exemple, si la vibration qui marche le plus vite est dirigée suivant le clivage ou suivant une direction perpendiculaire.

Supposons encore que la substance se compose de petits cristaux prismatiques allongés, ayant des dimensions transverses très faibles par rapport à la dimension longitudinale ; tous les cristaux de cette substance qui paraîtront allongés d'une manière notable auront été coupés par la plaque suivant une direction voisine de la parallèle à l'axe du prisme. Toutes les sections notablement obliques ne peuvent en effet donner que des fragments courts. Or, si le cristal est orthorhombique, l'axe du prisme est une direction d'extinction ; toutes les coupes parallèles à cet axe s'éteignent suivant la direction ; les cristaux allongés, que l'on distinguera au microscope, étant coupés suivant une direction peu éloignée de celle de l'axe, s'éteindront, dans le sens de la longueur, et inversement. On pourra donc

ainsi distinguer les cristaux rhombiques de ceux qui sont clinorhombiques ou anorthiques.

Dichroïsme. — Manière de le constater. — Je n'insisterai pas davantage sur le détail de ces observations qui ne peut trouver place que dans des traités spéciaux, mais je ferai connaître un autre genre d'observation auquel on peut employer le microscope polarisant à lumière parallèle.

Les cristaux transparents et colorés par la lumière transmise ne le sont que parce qu'ils absorbent inégalement les rayons des diverses couleurs. Or l'absorption, pour une même couleur, varie suivant la direction des vibrations propagées dans le cristal. C'est ainsi que dans la tourmaline colorée, les rayons vibrant suivant l'axe sont très peu absorbés, tandis que ceux qui vibrent perpendiculairement le sont presque complètement dans certaines variétés lorsque l'épaisseur est suffisante.

Cette inégale absorption des rayons lumineux est visible à l'œil nu. En regardant par exemple à travers une lame cristalline taillée perpendiculairement à l'axe de l'ellipsoïde principal a, les vibrations transmises à l'œil sont parallèles à b et c, et la lumière est colorée d'une façon différente de celle que l'on observe en regardant à travers une lame perpendiculaire à l'axe b qui transmet les vibrations parallèles à a et c.

En regardant à l'œil nu, la couleur perçue est toujours celle qui est donnée par la superposition de la couleur due à deux vibrations rectangulaires. On rend le polychroïsme plus net en arrêtant soit avant, soit après la lame, l'une de ces vibrations. Supposons qu'on ait une tourmaline taillée parallèlement à l'axe; on ne laisse arriver sur la lame que des rayons vibrant suivant l'axe, la couleur perçue est presque nulle; on tourne la lame, le polariseur étant immobile, de manière à ne recevoir que des rayons vibrant perpendiculairement à l'axe, on percevra une teinte foncée. L'observation peut être faite aisément en posant la lame de tourmaline sur le porte-objet du microscope polarisant dans lequel on a supprimé l'analyseur en conservant le polariseur. En tournant avec le porte-objet la lame de tourmaline, on la voit changer de teinte et passer d'une couleur claire à une couleur foncée dans un quart de tour. Cette observation simple permettra donc de distinguer les substances qui présentent la propriété du polychroïsme, ce qui est souvent utile.

C'est ainsi que l'amphibole est presque toujours polychroïque tandis que le pyroxène ne l'est presque jamais; que le mica uniaxe est polychroïque, etc.

LUMIÈRE CONVERGENTE

Pince à tourmalines. — Malgré toutes les ressources du microscope polarisant à lumière parallèle, il ne donne jamais que les phénomènes produits par le passage, à travers la lame, de rayons se propageant suivant une seule direction qui est généralement normale à la face de la lame. On peut cependant, quoique avec quelque difficulté, observer les phénomènes suivant diverses directions obliques en inclinant la lame par rapport à l'axe du mi-

croscope. Mais il est bien plus commode d'observer à la fois et d'embrasser d'un seul coup d'œil les phénomènes particuliers à la direction normale et ceux qui

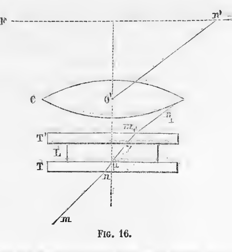


Fig. 16.

conviennent à toutes les directions obliques ne faisant pas un trop grand angle

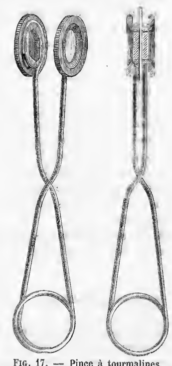


Fig. 17. — Pince à tourmalines.

avec la normale. Tel est précisément le but de l'emploi de la lumière convergente ou divergente.

Supposons qu'une lame cristalline L (fig. 16), placée entre deux tourmalines croisées à angle droit et faisant office l'une de polariseur et l'autre d'analyseur, reçoive de la lumière de l'espace suivant toutes les directions. Une lentille convergente C' est placée à peu de distance et reçoit les rayons qui ont traversé l'ensemble des lames. Un faisceau de rayons incidents parallèles à mn, ressort suivant une direction parallèle m_1n_1, et, après avoir traversé la lentille C, vient converger en un point n_1 du plan focal F de la lentille, déterminé par l'intersection avec ce point de la droite $O'n'$, menée par le centre optique O' de la lentille parallèlement à mn.

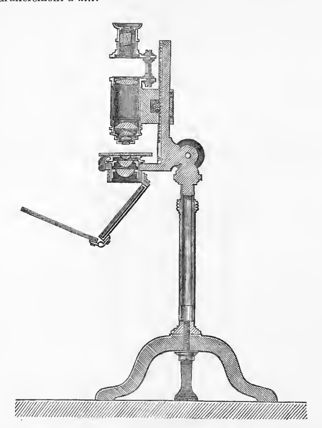


Fig. 18. — Microscope polarisant à lumière convergente.

Après avoir traversé le polariseur, la lame et l'analyseur, le faisceau m_1n_1 sort coloré, et sa teinte, qui sera aussi celle du point n', est déterminée, d'après la théorie précédente, par la direction du faisceau dans l'intérieur de la lame L, et par la longueur $\mu\nu$ de ce parcours.

La coloration de chacun des points du plan focal F, est donc celle d'un certain faisceau traversant la lame suivant une direction plus ou moins oblique. Le plan focal F présente ainsi comme un tableau d'ensemble des modifications que

la lame cristalline fait éprouver à tous les faisceaux qui ne sont pas trop obliques par rapport à la normale.

A la lentille C on peut substituer le cristallin de l'œil, et les phénomènes chromatiques viennent se peindre sur la rétine. La lame cristalline est alors serrée entre les deux tourmalines fixées aux extrémités d'une pince appelée *pince à tourmalines* (fig. 17).

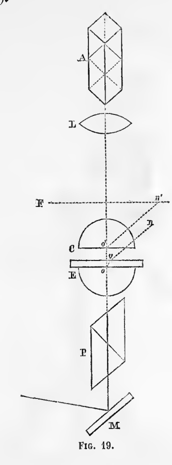


Fig. 19.

Microscope polarisant à lumière convergente. — L'appareil précédent n'a que peu de champ, c'est-à-dire que, quelque près qu'il soit placé de l'œil, on ne peut recevoir sur le cristallin que des rayons peu inclinés sur la normale. Pour remédier à cet inconvénient, on substitue à la pince à tourmalines un appareil beaucoup plus complexe qu'on appelle *microscope à lumière convergente*.

Il se compose d'un miroir M (fig. 19), renvoyant la lumière des nuées suivant l'axe de l'appareil, d'un Nicol P polarisant cette lumière, d'un système de lentilles E faisant converger cette lumière sensiblement en un même point O, placé à peu près sur le centre de la surface plane de la lentille la plus élevée.

La lame cristalline L est placée sur cette surface plane et se trouve ainsi éclairée par un point O placé presque exactement sur la face inférieure.



Fig. 1. **Cristal uniaxe**
taillé perpendiculairement à l'axe,
et vu entre deux nicols croisés à angle droit





Fig. 2. **Cristal uniaxe**
taillé perpendiculairement à l'axe
et vu entre deux nicols parallèles

Au-dessus de L est une lentille ou un système de lentilles C qui vient former, en son plan focal F, les images colorées de tous les faisceaux parallèles qui traversent la lame en divergeant de O. Un réticule formé de deux fils rectangulaires est placé en F.

Pour agrandir l'image colorée qui se peint en F, on la regarde avec un oculaire L au-dessus duquel on place un Nicol A qui sert d'analyseur.

On peut remplacer le Nicol polariseur par une pile de glaces; l'appareil ainsi disposé est représenté en coupe (fig. 18).

Hyperboles obscures. — Lemnicastes ou cercles isochromatiques. — Supposons qu'on ait une lame cristalline placée sur le porte-objet d'un microscope à lumière convergente. Tous les points de même teinte forment dans le plan focal des courbes continues qu'on appelle courbes isochromatiques. Il y aura aussi en général une série de points correspondant aux directions pour lesquelles l'une des vibrations transmises est parallèle à l'une des sections principales du polariseur et de l'analyseur. Le polariseur et l'analyseur étant croisés à l'extinction, ces points seront obscurs et donneront des courbes obscures. Au nombre des directions qui ne modifient pas l'obscurité produite par le polariseur et l'analyseur se trouvent toujours celles des axes optiques. Si donc O n (fig. 19) est la direction d'un axe optique de cristal, le point correspondant n' qu'on peut appeler *le pôle de l'axe* est toujours obscur.

Ces principes généraux posés, on démontre, et nous admettrons sans démonstration :

1° Que les courbes obscures sont des courbes semblables à des hyperboles, passant par les pôles des axes optiques, et ayant pour asymptotes les deux droites perpendiculaires entre elles qui sont parallèles aux vibrations du polariseur et de l'analyseur. Dans le cas des cristaux uniaxes où les deux axes optiques se confondent, l'hyperbole se confond avec ces deux dernières droites;

2° Que les courbes isochromatiques sont des espèces de lemnicastes ayant pour pôles les deux pôles des axes optiques. Dans le cas des cristaux uniaxes, ces lemnicastes se réduisent à des cercles ayant le pôle de l'axe pour centre.

Nous allons passer en revue les conséquences intéressantes qui se déduisent de là.

1° *Cristaux uniaxes.*

Lame taillée perpendiculairement à l'axe. — Cercles isochromatiques. — Croix noire. — Dans une lame taillée perpendiculairement à l'axe, les phénomènes observés dans la lumière blanche sont les suivants. Les courbes isochromatiques sont des cercles; ces cercles sont coupés par une croix noire dont les bras sont parallèles aux vibrations du polariseur et de l'analyseur (fig. 20 et pl. I, fig. 1). La succession de couleur des anneaux successifs est précisément celle du tableau de la page 741. Les couleurs s'affaiblissent et disparaissent rapidement pour les anneaux un peu éloignés qui correspondent à de très grands retards relatifs. Lorsqu'on emploie la lumière monochromatique, les

anneaux, alternativement noirs et blancs, se maintiennent très nets, même fort loin du centre de la figure.

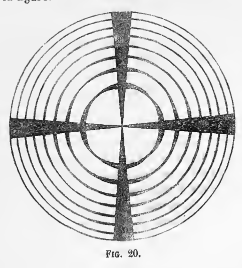


Fig. 20.

Les anneaux sont d'ailleurs d'autant plus rapprochés les uns des autres que la lame est plus épaisse.

Signe du cristal. — On déduit de là un moyen commode de savoir si la lame est négative ou positive, c'est-à-dire si la vibration perpendiculaire à l'axe est celle qui se propage le moins vite ou le plus vite. Il suffit en effet de superposer une lame uniaxe de signe connu. Si les anneaux sont dilatés, c'est-à-dire plus écartés les uns des autres qu'avant l'introduction de la lame, on peut être sûr que les deux lames superposées sont de signe contraire. Si les anneaux

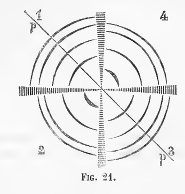


Fig. 21.

sont rétrécis, on pourra en conclure que les deux lames sont de même signe, mais seulement dans le cas où l'épaisseur optique de la lame superposée est certainement beaucoup plus faible que celle de la première. On lèverait cette incertitude en examinant d'abord les anneaux de la lame connue et en s'assurant

que la superposition de la lame inconnue produit encore la contraction des anneaux. On peut se servir pour cette expérience d'une lame mince de mica uniaxe ; le mica est négatif.

On préfère se servir du procédé suivant. On superpose à la lame cristalline une lame très mince de mica biaxe qui imprime aux deux vibrations qui la traversent un retard égal au quart d'une longueur d'onde (mica quart d'onde).

Une semblable lame est trop mince pour donner à elle seule des courbes isochromatiques, mais elle suffit pour modifier les courbes du cristal uniaxe. La ligne des pôles pp' (fig. 21) du mica est placée de manière à bisséquer deux des angles droits opposés de la croix noire de l'uniaxe, et cette croix noire devient grise. Si le cristal est positif, on voit en outre dans les deux quadrants 2 et 4 qui ne contiennent pas pp' les cercles colorés se renforcer en se rapprochant du centre et disparaître presque dans le voisinage de la croix. Le premier cercle est surtout très apparent et donne comme deux taches colorées très visibles. La ligne des taches est perpendiculaire à pp' ou fait avec cette ligne le signe $+$ lorsque le cristal est positif.

La ligne des taches serait au contraire dirigée suivant pp' ou ferait avec cette ligne le signe — si le cristal était négatif.

2° *Cristaux biaxes.*

Lames taillées perpendiculairement à la bissectrice aiguë. — Les phénomènes les plus remarquables sont donnés, dans un cristal biaxe, par une lame

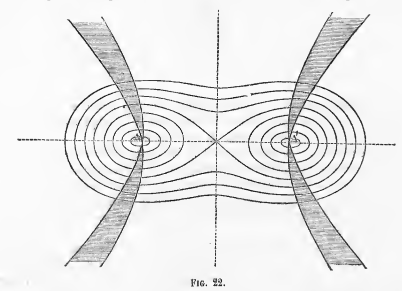


Fig. 22.

taillée perpendiculairement à l'axe de l'ellipsoïde principal qui divise en deux parties égales l'angle *aigu* des axes optiques. Cet axe est appelé ordinairement,

pour abréger, *bissectrice aiguë;* c'est l'axe maximum a de l'ellipsoïde dans les cristaux négatifs, et l'axe minimum c dans les cristaux positifs.

Avec des lames taillées perpendiculairement à la bissectrice aiguë, il y a deux cas principaux à distinguer.

Lorsque AA′ bissèque l'angle droit formé par les vibrations du polariseur et de l'analyseur, les courbes obscures sont les deux branches d'une hyperbole équilatère ayant ses sommets en A et A′ (fig. 22).

Lorsque AA′ est parallèle à l'une des vibrations du polariseur ou de l'analyseur, les lemnicastes restent à peu près les mêmes, mais les hyperboles obscures son remplacées par une sorte de croix noire dont l'un des bras est dirigé suivant AA (fig. 23).

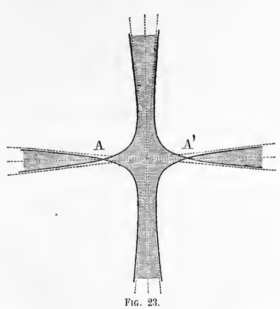


Fig. 23.

La bissectrice aiguë est toujours, comme on l'a vu, l'un des axes a ou c, c'est-à-dire le plus petit ou le plus grand des axes de l'ellipsoïde inverse. La ligne AA′ est toujours la trace du plan de ces deux axes.

Une lame taillée perpendiculairement à la bissectrice obtuse de l'angle des axes optiques donne des phénomènes analogues, mais l'écartement des pôles A et A′ de part et d'autre de cette bissectrice est généralement assez grand pour que ces deux pôles sortent du champ de l'appareil et soient invisibles.

Une lame taillée perpendiculairement à l'axe moyen b ne montre rien dans la lumière blanche.

Une lame taillée perpendiculairemet à un axe optique, montre des anneaux circulaires colorés, enveloppant le pôle de l'axe, et une branche d'hyperbole noire passant par le pôle de l'axe. Cette branche d'hyperbole se réduit à une droite lorsque la trace du plan des axes optiques est parallèle à l'un des plans du polariseur ou de l'analyseur.

Lorsqu'on observe dans la lumière convergente avec la lumière monochro-

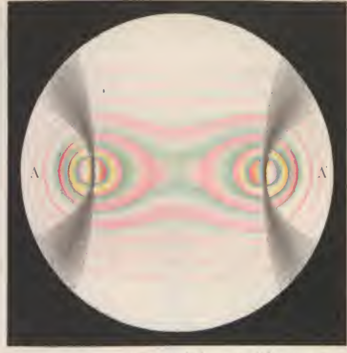


Fig.1. Cristal rhombique, taillé perpendiculairement à la bissectrice aiguë entre deux nicols croisés; le plan des axes AA' sont à 45° de la vibration du polariseur
Dispersion : $\rho < v$.



Fig. 2. Même lame que dans la figure ci-dessus placée de manière que AA' soit parallèle à l'une des vibrations du polariseur ou de l'analyseur

matique, les courbes isochromatiques sont alternativement noires et blanches. Avec la lumière blanche, ces courbes sont vivement colorées; elles ont des couleurs analogues à celles des cercles qu'on obtient en pressant une lentille convexe contre un verre plan et qu'on nomme les anneaux de Newton (pl. II, fig. 1 et 2).

Dispersion cristalline. — La distribution des teintes dans les courbes isochromatiques est souvent utile à observer avec soin, surtout dans les cristaux biaxes, car elle donne d'intéressants renseignements sur la dispersion des couleurs dans le cristal. Les phénomènes de dispersion sont régis par les lois suivantes :

Dans une substance cristalline donnée, il y a, pour chaque rayon d'une certaine couleur, un ellipsoïde principal spécial. La grandeur des axes de cet ellipsoïde, ainsi que leur orientation varient d'une couleur à une autre. Cependant la variation de ces divers éléments suit une certaine loi de continuité lorsqu'on passe graduellement des couleurs aux vibrations les plus rapides (violet) aux couleurs vibrant le plus lentement (rouge). La grandeur de ces variations est en général assez faible; dans certaines substances elle est au contraire considérable.

Dans les cristaux où il y a un axe de symétrie, cette ligne est un axe commun aux ellipsoïdes principaux de toutes les couleurs. Il n'y a plus de variable d'une couleur à une autre que la grandeur de l'axe dont l'orientation est ainsi fixée.

Il suit de là les conséquences importantes.

Dans un cristal orthorhombique, les axes de l'ellipsoïde principal sont dirigés, pour toutes les couleurs, suivant les trois axes de symétrie du cristal. En général, les grandeurs de ces axes sont peu différentes d'une couleur à l'autre, de sorte que les axes optiques ont des positions peu différentes pour les diverses couleurs ; il en est de même pour les pôles de ces axes optiques dans les lames taillées perpendiculairement à la bissectrice aiguë.

Si l'on examine les courbes isochromatiques, vues dans le microscope à lumière convergente, dans une lame taillée perpendiculairement à la bissectrice aiguë, on observe les faits suivants :

1° Si l'on opère avec de la lumière rouge, ou, ce qui est plus facile, si l'on interpose sur le trajet des rayons un verre rouge pour éliminer les couleurs autres que le rouge, on verra les pôles des axes optiques en R et R′, et les lemnicastes, alternativement rouges et noires, seront coordonnées à ces pôles ainsi que les hyperboles noires des courbes obscures ;

2° Si l'on opère avec de la lumière violette (on se sert de la lumière bleue parce que le verre bleu coloré par le cobalt est plus facile à se procurer et plus monochromatique), les pôles se placeront en V et V′, et les courbes, alternativement violettes et noires, se coordonneront autour de ces pôles.

On pourra distinguer les substances pour lesquelles VV′ est plus grand que RR′ et celles pour lesquelles VV′ est plus petit que RR′; on exprime cette propriété en disant pour les premières que $\rho < v$, pour les les secondes que $\rho > v$;

3° Si l'on opère avec la lumière blanche, le point R ne recevra pas de lumière rouge, mais il recevra de la lumière violette ou bleue; on comprend donc que le sommet externe des branches d'hyperbole sera rouge lorsque $\rho > v$, et violette lorsque $\rho < v$;

4° Toutes les couleurs ayant des distributions symétriques autour des lignes perpendiculaires AC et AB, les colorations des courbes isochromatiques seront symétriques par rapport à ces deux lignes dans la lumière blanche.

Réciproquement, si cette symétrie dans la distribution des couleurs est observée, on devra en conclure que les axes de l'ellipsoïde principal ont les mêmes

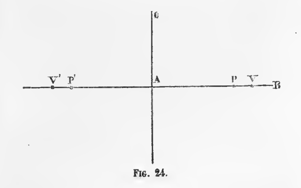


Fig. 24.

directions pour toutes les couleurs ; que ces trois axes sont, par conséquent, des axes de symétrie du cristal qui est nécessairement orthorhombique.

Dans certains cristaux, il y a des différences assez accusées dans les grandeurs des axes de l'ellipsoïde qui correspondent aux diverses couleurs, pour que l'axe moyen b_r (fig. 25) correspondant au rouge soit dirigé suivant une droite perpen-

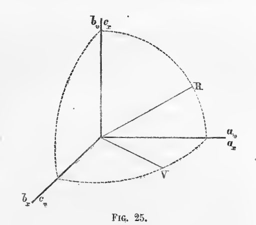


Fig. 25.

diculaire à l'axe moyen b_v correspondant au violet. Si en outre, les axes a_r et a_v ont la même direction, les choses sont disposées comme le représente la figure. — Dans ce cas le plan des axes optiques violets $a_v\, c_v$ est perpendiculaire sur le plan des axes optiques rouges $a_r\, c_r$.

Si l'on taille une lame perpendiculaire à la direction commune $a_v\, a_r$, on verra les pôles rouges se placer en RR′ (fig. 26), les pôles violets en VV′, et l'on comprend la complication qui peut en résulter pour les courbes vues dans la lumière

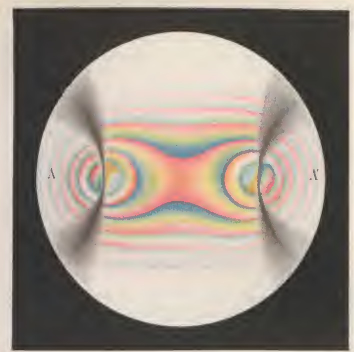


Fig. 1 **Dispersion croisée.**

Lame taillée perpendiculairement à la bissectrice aiguë, placée de manière que AA' soit à 45° de la vibration du polariseur

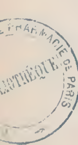




Fig. 2. **Dispersion croisée**

Même lame que dans la figure ci-dessus, placée de manière que AA' soit parallèle à l'une des vibrations

blanche. Les phénomènes ne deviennent alors simples que lorsqu'on observe avec les lumières monochromatiques.

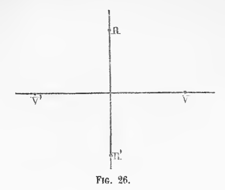


Fig. 26.

Supposons maintenant le cristal clinorhombique, c'est-à-dire n'ayant qu'un axe de symétrie. Cet axe seul sera commun aux ellipsoïdes de toutes les couleurs. On distingue trois cas suivant que l'axe de symétrie coïncide avec la bissectrice aiguë, la bissectrice obtuse ou l'axe moyen de l'ellipsoïde.

1° *L'axe de symétrie est, pour toutes les couleurs, la bissectrice aiguë.*

Une lame, taillée perpendiculairement à cet axe, montre le pôle C de cette bissectrice commune à toutes les couleurs. Les pôles des axes optiques rouges

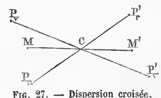


Fig. 27. — Dispersion croisée.

viennent se placer quelque part en P_r P'_r (fig. 27); les pôles des axes optiques violets quelque part en P_v P'_v. Il n'y a plus, en lumière blanche, aucune symétrie dans la distribution des couleurs par rapport à deux lignes perpendiculaires passant en C, mais il y a symétrie de distribution par rapport à C, c'est-à-dire que si l'on mène par C une droite quelconque, deux points pris sur cette droite, de part et d'autre et à égale distance de ce point, sont de même teinte. C'est *la dispersion croisée* qu'on observe dans le borax (pl. III, fig. 1 et 2).

2° *L'axe de symétrie est, pour toutes les couleurs, la bissectrice obtuse.*

Si l'on taillait la lame perpendiculairement à cette bissectrice obtuse, on aurait une dispersion croisée de même nature que celle du cas précédent; mais les pôles des axes optiques sortent alors le plus souvent, comme nous l'avons dit, du champ de l'appareil. On préfère donc tailler la lame perpendiculairement à la bissectrice aiguë, ou plutôt à une droite dont la direction soit moyenne entre celles des bissectrices aiguës correspondant aux diverses couleurs. Ces bissectrices aiguës n'étant plus en effet assujetties à être dirigées suivant un axe de

symétrie ont des directions différentes pour les différentes couleurs; elles sont cependant assujetties à être contenues dans le plan de symétrie normal à l'axe de symétrie. Si Cy est la trace de ce plan de symétrie, les pôles des axes optiques rouges se trouveront quelque part en P_r et P'_r sur une perpendiculaire à pq et les pôles des axes optiques violets en P_v et P'_v. Les courbes isochromatiques

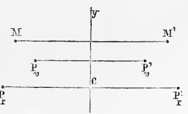


Fig. 28. — Dispersion horizontale.

en lumière blanche seront symétriques par rapport à Cy; elles ne le seront plus ni par rapport au centre C, ni par rapport à un axe perpendiculaire à Cy.

C'est ce qu'on nomme la *dispersion horizontale;* elle est représentée par les figures 1 et 2, planche IV.

3° Enfin *l'axe de symétrie est pour toutes les couleurs l'axe moyen b de l'ellipsoïde principal.*

Le plan de symétrie du cristal est alors, pour toutes les couleurs, le plan des axes optiques. Si $P_r P'_v$ (fig. 29) est ce plan de symétrie, les axes optiques rouges

M•

P_r P_v C_r C_v P'_r P'_v

M'

Fig. 29. — Dispersion inclinée.

seront quelque part en $P_r P'_r$, les axes optiques violets quelque part en $P_v P'_v$. Les courbes isochromatiques en lumière blanche ne seront plus symétriques que par rapport à la ligne des pôles des lemnicastes.

C'est la *dispersion inclinée* représentée figures 1 et 2, planche V.

Réciproquement, si l'on observe un de ces modes de dispersion, on pourra en conclure que le cristal est clinorhombique.

Dans les cristaux biaxes anorthiques la distribution des teintes des courbes isochromatiques n'est plus symétrique ni par rapport à un point ni par rapport à une droite.

MESURES DES CONSTANTES OPTIQUES

Mesure de l'angle des axes optiques. — Pour caractériser optiquement les substances cristallines, il est d'un grand intérêt de mesurer ce qu'on peut ap-

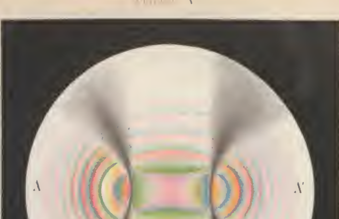


Fig. 1. **Dispersion inclinée**

Lame taillée perpendiculairement à la bissectrice aiguë placée de manière que AA′ soit à 45° de la vibration du polariseur

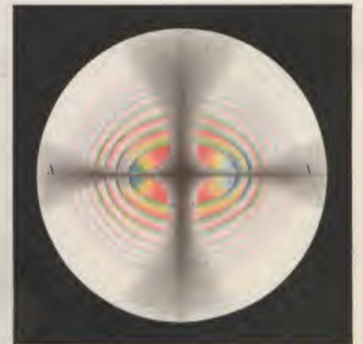


Fig. 2. **Dispersion inclinée**

Même lame que dans la figure ci-dessus placée de manière que AA′ soit parallèle à l'une des vibrations du polariseur ou de l'analyseur





Fig. 1. **Dispersion horizontale.**
Lame taillée perpendiculairement à la bissectrice aigüe, placée à 45° de la vibration du polariseur.



Fig. 2. **Dispersion horizontale.**
Même lame que dans la figure ci-dessus, placée parallèlement à l'une des vibrations du polariseur ou de l'analyseur.

peler les constantes optiques, c'est-à-dire les grandeurs des axes de l'ellipsoïde principal et, le cas échéant, l'orientation de ces axes. Cette mesure est une opération physique délicate pour les détails de laquelle nous renvoyons aux traités spéciaux. Nous dirons seulement quelques mots d'une observation plus facile qui est la mesure de l'angle que font entre eux les axes optiques. Cet angle est le double de celui que l'un de ces axes fait avec la bissectrice aiguë.

Supposons la lame cristalline taillée normalement à cette bissectrice aiguë, et placée entre les deux systèmes de lentilles du microscope à lumière convergente supposé éclairé par de la lumière monochromatique.

La lame est placée normalement à l'axe de l'appareil, dont la trace sur le plan du réticule est indiquée par un croisement de fils. L'un des axes optiques Op

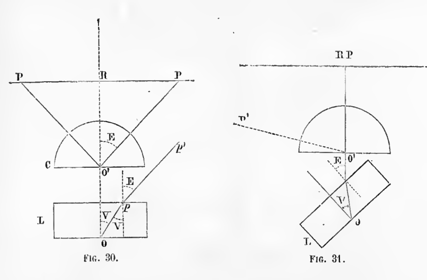


Fig. 30.
Fig. 31.

(fig. 30) de la lame fait avec la bissectrice aiguë un angle V; les rayons traversant la lame suivant Op en ressortent suivant pp' qui fait avec la normale un angle égal à E. Si n est l'indice de réfraction de la lame par rapport à l'air, on a

$$\frac{\sin E}{\sin V} = n.$$

Les rayons tels que pp' vont faire leur foyer en P qui est le pôle de l'un des axes optiques.

On fait tourner la lame autour d'un axe perpendiculaire au plan Rop; on voit le pôle P se rapprocher de R, puis se confondre avec ce point lorsque la lame a tourné d'un angle égal à E, puisque les angles V et E faits par les rayons incident et émergent avec la normale en p restent invariables.

La lame se trouve alors dans la position représentée par la figure 31.

Si, la lame étant dans cette position, on la fait tourner d'un angle égal à 2E dans un sens inverse au précédent, le pôle P' vient évidemment se confondre avec R.

De là un moyen très simple de mesurer l'angle E ; on dispose, pour plus de commodité, l'axe du microscope horizontal, comme le représente la figure 32. On fixe, avec un peu de cire, la lame cristalline à l'extrémité d'une tige verticale, qui peut recevoir un mouvement de rotation autour de son axe, et dont la rotation est indiquée par une alidade mobile sur un limbe divisé. On dispose

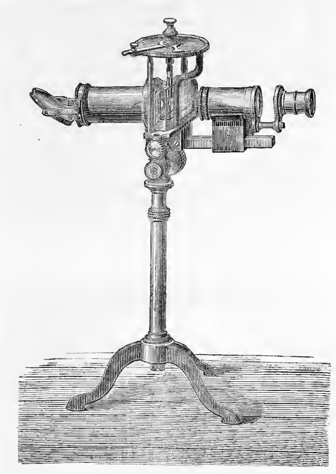


Fig. 32. — Microscope polarisant à lumière convergente disposé pour la mesure de l'angle des axes optiques.

le polariseur et l'analyseur de manière qu'ils soient croisés à angle droit, et que l'une des bissectrices de cet angle droit soit horizontale. On modifie ensuite à la main la position de la lame, jusqu'à ce que, placée dans l'appareil, elle montre la ligne des pôles des axes optiques coïncidant avec l'horizontale qui passe par le croisement des fils du réticule. Les choses ainsi disposées, on place l'un des pôles des axes optiques en coïncidence avec ce croisement des fils ; on lit la division avec laquelle coïncide alors l'alidade ; puis on fait tourner l'axe (fixé invariablement à l'alidade) jusqu'à ce que le pôle de l'autre axe optique vienne en

coïncidence avec le même croisement; on fait une nouvelle lecture et la différence des deux lectures est l'angle 2 E.

Si l'on avait l'indice moyen n de la lame cristalline par rapport à l'air, on déduirait V de E par la formule

$$\sin V = \frac{\sin E}{n}.$$

Il peut arriver que, l'angle V étant trop considérable, les rayons, traversant la lame suivant la direction de l'axe, soient réfléchis totalement à la surface, et n émergent pas ; l'observation précédente n'est plus praticable. On évite cet

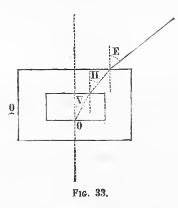


Fig. 33.

inconvénient en plongeant la lame dans une petite cuve en verre Q (fig. 33) remplie d'huile, et dont les parois sont perpendiculaires à l'axe de l'appareil.

Le rayon qui traverse la lame, suivant l'axe optique, en faisant un angle V, avec la bissectrice aiguë normale à la lame, en ressort dans l'huile, en faisant avec cette bissectrice un angle H, et l'on a :

$$\sin H = n_h \sin V,$$

n_h étant l'indice de réfraction moyen de la lame par rapport à l'huile. Si n est l'indice du cristal par rapport à l'air, et E_h l'indice de l'huile par rapport à l'air, on a, comme on sait :

$$\frac{n_h}{n} = \frac{l_h}{1} \qquad \text{ou} \qquad n_h = n l_h.$$

l_h étant à peu près égal à 1,47, n^h est beaucoup plus grand que n, et, par conséquent, H beaucoup plus petit que E.

Le cristal restant toujours plongé dans l'huile, et la cuve immobile, il est clair que pour amener le pôle de l'axe optique P en coïncidence avec le croisement

des fils du réticule, comme le montre la figure 34, il faudra tourner le cristal d'un angle égal à H, et il sera facile de mesurer, par le même procédé que précédemment, l'angle 2H.

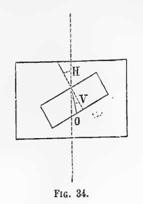


Fig. 34.

L'angle H n'a pas, en général, une valeur extrêmement différente de celle de V, de sorte que le rayon qui suit la direction de l'axe optique n'éprouve pas, avec cette disposition de l'appareil, la réflexion totale.

Détermination du signe du cristal. — Lorsqu'on a déterminé la position de la bissectrice aiguë, et l'angle des axes optiques, on peut encore se proposer la question de savoir si la bissectrice aiguë est l'axe maximum *a* ou l'axe minimum *c* de l'ellipsoïde principal. Dans le premier cas, le corps est, comme on le sait, dit négatif, et, dans le second, dit positif.

Pour faire cette distinction, on peut se servir d'une lame de quartz taillée en coin très aigu (fig. 35), et de manière que l'axe principal du quartz soit dirigé

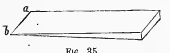


Fig. 35.

suivant la bissectrice de l'angle aigu du coin. Le quartz étant un cristal uniaxe positif, la vibration dirigée suivant l'arête *ab* du coin, se meut *plus vite* que la vibration perpendiculaire dirigée suivant l'axe.

On introduit graduellement le coin sur le trajet des rayons, de manière qu'une de ses larges faces planes soit normale à l'axe de l'appareil, et de manière que l'arête *ab* (fig. 36) soit parallèle à la droite AB perpendiculaire à la ligne des pôles PP'.

Si le cristal biaxe examiné est négatif, l'axe de l'ellipsoïde qui perce la lame en A est l'axe maximum *a ;* la droite PP' est dirigée suivant l'axe minimum C, et la droite AB suivant l'axe moyen *b*. La vibration de la lame dirigée suivant AB se meut donc plus vite que celle qui est dirigée suivant AB. Lorsqu'on superpose le coin C, la vibration *ab* du coin parallèle à AB se meut aussi plus vite que la

vibration dirigée suivant PP′; l'introduction du coin équivaut donc à une augmentation d'épaisseur de la lame. Or, on sait qu'une semblable augmentation d'épaisseur rétrécit les lemnicastes. On verra donc chaque courbe colorée se rapprocher de son pôle respectif.

Le contraire aurait lieu, et les courbes se dilateraient si le cristal était positif.

La dilatation ou la contraction des anneaux augmentera d'ailleurs à mesure qu'on enfoncera davantage le coin, car l'épaisseur de celui-ci va sans cesse en augmentant.

Au lieu d'employer un prisme aigu de quartz, on peut employer une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe. On la place d'abord normalement à

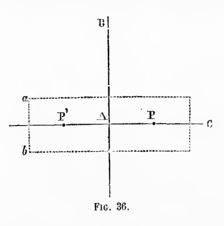


Fig. 36.

l'axe de l'appareil, puis on lui fait subir une légère rotation autour d'un axe parallèle à la ligne des pôles PP′. La vibration du quartz parallèle à l'axe de rotation reste perpendiculaire à l'axe ternaire du quartz, et comme c'est la vibration dont la vitesse de propagation est maximum, elle l'emportera sous ce rapport sur la vibration que le quartz transmet parallèlement à AB. Si le cristal est négatif, la rotation de la lame de quartz équivaut donc à une diminution d'épaisseur de la lame et les anneaux se dilateront, d'autant plus que la rotation de la lame de quartz sera plus considérable. L'inverse aura lieu pour un cristal positif.

De là cette règle mnémonique très simple. On fait tourner la lame de quartz tantôt parallèlement, tantôt perpendiculairement à la ligne des pôles, et l'on observe quelle est, de ces deux rotations, celle qui produit la dilatation des anneaux. Si l'axe de rotation convenable est perpendiculaire à la ligne des pôles (ou fait avec cette direction le signe +), le cristal est positif, et inversement.

On peut placer le quartz immédiatement au-dessus de la lame; mais comme on a peu de place entre le cristal et la lentille, on préfère disposer au-dessous de l'analyseur un vide où l'on peut introduire facilement la lame du quartz.

POLARISATION ROTATOIRE

Pouvoir rotatoire du quartz. — Lorsqu'on taille dans un cristal de quartz une lame un peu épaisse perpendiculaire à l'axe, et qu'on l'examine en lumière parallèle et homogène, entre deux Nicols croisés à l'extinction, on voit la lumière rétablie, bien que le cristal soit uniaxe, et le phénomène ne subit aucune variation, quelle que soit la rotation qu'on donne à la lame sur le porte-objet. Pour rétablir l'obscurité, il faut tourner l'analyseur d'un certain angle. On



Fig. 37. Fig. 38.

doit en conclure que la vibration 0p (fig. 37), transmise par le polariseur, au lieu de conserver sa direction en traversant la lame de quartz, comme cela a lieu dans les lames découpées perpendiculairement à l'axe dans les uniaxes ordinaires, a tourné de manière à prendre, à la sortie de la lame de quartz, la direction 0q. Pour produire l'obscurité, il a fallu tourner l'analyseur, de manière que la vibration éteinte par l'analyseur, et qui était d'abord dirigée suivant 0p, soit dirigée suivant 0q; cela exige que l'analyseur subisse une rotation égale à ρ.

On définit ce phénomène en disant que le quartz fait tourner le plan de polarisation, ou encore jouit de la polarisation rotatoire.

Quartz dextrogyres et lévogyres. — La rotation de la vibration s'effectue d'ailleurs, pour certains cristaux, comme le représente la figure 38, dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre; c'est ce qu'on appelle une rotation droite, et les cristaux qui la donne sont les cristaux droits ou *dextrogyres*. Dans d'autres cristaux, qu'on appelle gauches ou *lévogyres*, la rotation s'effectue dans le sens contraire au mouvement des aiguilles d'une montre (fig. 37).

Uue circonstance fort intéressante au point de vue de la cristallographie, c'est que cette propriété de la polarisation rotatoire est liée à l'hémiédrie du quartz, qui est, comme on l'a vu, dans l'examen des formes du système ternaire, une hémiédrie holoaxe à formes conjuguées non superposables. Les cristaux de quartz qui portent les formes conjuguées droites sont dextrogyres, et inversement ceux qui portent les formes gauches sont lévogyres.

Lois de la polarisation rotatoire du quartz. — L'angle dont une lame de quartz normale à l'axe fait tourner la vibration incidente est d'ailleurs soumise aux lois suivantes :

1° Cet angle est, pour les rayons d'une même couleur, proportionnel à l'épaisseur de la lame; pour les rayons jaunes du sodium, il augmente de 21° 67′ par chaque millimètre;

2° Il est, pour chaque couleur, à très peu près en raison inverse du carré des durées d'oscillation qui correspondent à chacune d'elles. Comme les durées d'oscillation (ou les longueurs d'onde qui leur sont proportionnelles) vont en croissant du rouge au violet, il en sera de même pour les grandeurs de la rotation, c'est ainsi qu'on trouve, pour la rotation correspondant à une épaisseur de 1 millimètre :

Rouge extrême.............	17°39′
Violet extrême...............	44°5′

Couleur d'une lame de quartz normale à l'axe, placée entre deux Nicols croisés. — Il résulte de cette dernière loi que, si l'on observe une lame de quartz dans la lumière blanche, entre deux Nicols croisés, elle paraîtra colorée. Les vibrations correspondant aux diverses couleurs et émergeant de la lame n'ont plus, en effet, la même direction, et comme l'analyseur ne laisse passer de chaque vibration que la composante suivant sa section principale, la lumière qu'il transmet ne contient plus les divers rayons dans la proportion qui donne le blanc et est par conséquent colorée.

La couleur dépend d'ailleurs de l'épaisseur de la lame, mais elle reste la même quelle que soit la rotation qu'on donne à celle-ci sur le porte-objet.

La couleur varie au contraire évidemment lorsqu'on fait tourner l'analyseur.

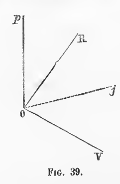


Fig. 39.

Supposons que, la vibration du polariseur étant dirigée suivant Op (fig. 39), les vibrations émergeant de la lame dextrogyre soient pour le rouge dirigées suivant OR, pour le violet suivant OV; lorsque la vibration éteinte par l'analyseur sera dirigée suivant la vibration Oj des rayons jaunes moyens les plus intenses, il est évident que l'intensité lumineuse transmise par l'analyseur sera minimum; la lumière est alors une teinte fleur de pêcher qu'on appelle teinte sensible parce qu'elle subit des variations considérables pour de très légers mouvements de l'analyseur. Il est clair que si l'on tourne cet analyseur sur la droite, les rayons bleus ou violets sont plus éteints que les rouges et la teinte de la lumière

passe au rouge; si au contraire on tourne l'analyseur vers la gauche, ce sont les rayons rouges qui sont plus éteints que les bleus et la teinte passe au bleu.

De là cette règle : Si l'on place l'analyseur dans la position qui donne la teinte sensible, le cristal est droit lorsque cette teinte passe au rouge en tournant l'analyseur à droite, et inversement pour les cristaux gauches.

La teinte sensible est assez facile à retrouver d'une manière suffisamment précise; elle correspond à la rotation du jaune moyen qui est, pour le quartz, de 24 degrés par millimètre.

Comme les cristaux gauches et les cristaux droits dévient la vibration dans des sens différents, mais d'une quantité angulaire égale pour une même lumière et une même épaisseur, il en résulte que deux plaques de quartz droite et gauche de même épaisseur s'annulent.

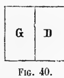


Fig. 40.

Si l'on juxtapose deux plaques de quartz droite et gauche D et G (fig. 40) de même épaisseur, et si on les place entre deux Nicols croisés à angle droit, les teintes des deux plaques seront identiques dans la lumière blanche; mais si l'on fait tourner l'analyseur d'une très faible quantité vers la droite ou vers la gauche, les teintes des deux lames varieront immédiatement. On peut se servir de cette remarque pour placer le polariseur et l'analyseur exactement à angle droit.

Cristaux, autres que le quartz, possédant la polarisation rotatoire.—On connaît un petit nombre de cristaux seulement présentant la polarisation rotatoire. Le quartz, si abondamment répandu dans la nature, est la substance qui présente cette propriété au plus haut degré. On rencontre d'ailleurs, quoique en proportion variable, suivant les localités, des cristaux droits et des cristaux gauches; un même cristal est même le plus souvent composé d'un assemblage de parties droites et de parties gauches.

Le chlorate de soude, qui cristallise dans le système cubique avec hémiédrie non superposable, possède aussi le pouvoir rotatoire; la rotation de la vibration s'exécute alors de la même façon, quelle que soit la direction de la lame découpée dans le cristal. Le bromate de soude, l'acétate double de sodium et d'uranium, le sulfoantimoniate de sulfure de sodium hydraté sont dans le même cas que le chlorate de soude.

Le sulfate de strychnine, qui cristallise dans le système quadratique sans manifester l'hémiédrie non superposable, dévie la vibration à gauche d'environ 9 à 10 degrés pour une lame de 1 millimètre d'épaisseur.

On ne connaît la polarisation rotatoire que dans les cristaux cubiques ou dans les cristaux uniaxes. La définition que l'on a donnée de ce phénomène ne saurait d'ailleurs s'appliquer, au moins sans de graves modifications, aux cristaux biaxes. On connaît la propriété rotatoire dans certains solides amorphes comme l'essence

de térébenthine solidifiée, la dextrine, le sucre amorphe, l'acide tartrique amorphe.

Polarisation rotatoire des liquides. — Les liquides peuvent aussi présenter la polarisation rotatoire. Certains liquides sont, sous ce rapport, actifs par eux-mêmes, telles sont la plupart des essences qui sont tantôt dextrogyres, tantôt lévogyres. Enfin des liquides inactifs par eux-mêmes peuvent devenir actifs par la dissolution de certaines substances solides. Les solides capables de communiquer ainsi la propriété rotatoire à leurs dissolutions sont, ou bien des solides actifs par eux-mêmes, ou bien des solides inactifs, mais cristallisant avec des formes hémièdres non superposables. Dans ce dernier cas, les dissolutions des cristaux qu'on appelle gauches dévient à gauche la vibration, et inversement pour les dissolutions des cristaux droits.

Biot définit le pouvoir rotatoire d'un liquide par l'angle dont une colonne de liquide de 1 décimètre de hauteur dévie la direction des vibrations des rayons rouges transmis par un verre que colore l'oxyde de cuivre. Il représente cet angle par ρ, affecté du signe + lorsque le liquide est dextrogyre, du signe — lorsqu'il est lévogyre. On désigne aussi souvent les corps dextrogyres par le signe ↗, et les corps lévogyres par le signe ↖.

Voici quelques nombres qui donnent le pouvoir rotatoire d'un certain nombre de liquides ; les fractions de degré sont exprimées en parties décimales :

	Degrés.
Essence de térébenthine	— 29,6
— de menthe	— 16,14
— d'anis	— 0,70
— de bigarade	+ 78,94
— de carvi	+ 65,79
— de citron	+ 55,3
— de bergamote	+ 19,8
— de fenouil	+ 13,16
— de marjolaine	+ 11,84
— de sassafras	+ 3,53
— de romarin	+ 3,29
— de lavande	+ 2,02

Pouvoir rotatoire moléculaire des liquides et des dissolutions. — Dans un liquide, l'action sur la lumière polarisée ne peut dépendre de la manière done sont groupées les molécules ; elle ne peut être attribuée qu'à la nature de ces molécules elles-mêmes, et il est naturel de penser que cette action doit être proportionnelle, toutes choses égales, au nombre de molécules que traverse, sur une longueur donnée, le rayon lumineux. S'il en est ainsi, l'angle de rotation produit par la longueur l du liquide, divisée par le nombre des molécules rencontrées sur cette longueur doit être, pour un liquide donné, un nombre constant. Il revient au même de diviser l'angle de rotation par le produit de la longueur l avec la densité d du liquide, car cette densité est proportionnelle au nombre de

molécules que rencontre la longueur l. Biot appelle ce quotient le pouvoir rotatoire moléculaire et le représente par $[\rho]$:

$$[\rho] = \frac{\rho}{ld}.$$

Le pouvoir rotatoire moléculaire reste sensiblement constant pour certains liquides ; c'est ce qui a lieu, par exemple, pour l'essence de térébenthine, où il ne varie que très peu entre 10 et 100 degrés. M. Gernez a démontré que cette invariabilité n'est pas absolue, et qu'en général $[\rho]$ peut être représenté par une formule de la forme

$$[\rho] = a - bt - ct^2,$$

t étant la température. Pour l'essence d'orange, M. Gernez a trouvé :

$$a = 115{,}91 \qquad b = 0{,}1237 \qquad c = 0{,}000016.$$

Le changement d'état du liquide ne modifie pas son pouvoir rotatoire moléculaire. C'est ce que l'on peut constater par exemple sur l'essence de térébenthine solidifiée ou liquide. M. Gernez a montré qu'il en est de même pour les vapeurs de camphre, les essences d'orange, de bigarade et de térébenthine.

Le mélange de deux liquides donne une rotation égale à la somme algébrique exercée par chacun des liquides composants, pourvu, bien entendu, qu'ils n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre.

Lorsqu'une substance active est dissoute dans un liquide inactif et de façon qu'un poids ε de la substance active soit en dissolution dans un poids $1 - \varepsilon$ du liquide, d étant la densité de la dissolution, on a :

$$[\rho] = \frac{\rho}{ld\varepsilon}.$$

$[\rho]$ a été reconnu sensiblement constant pour les dissolutions de sucre de canne dans l'eau distillée, d'essence de térébenthine dans l'alcool, les huiles ou l'acide chlorhydrique, de la gomme et du camphre dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cependant le pouvoir rotatoire moléculaire dans ces substances, sauf le camphre, s'accroît légèrement avec la dilution.

Anomalies des dissolutions d'acide tartrique. — En général, la variation de la rotation pour les divers rayons colorés suit une loi qui n'est pas très éloignée de celle qui a été donnée pour le quartz. Il y a cependant des déviations notables plus ou moins accusées suivant les substances, faibles en général pour les essences par exemple, beaucoup plus considérables pour la dissolution alcoolique du camphre.

Mais, sous ce rapport, c'est l'acide tartrique qui présente les anomalies les plus fortes.

L'acide tartrique anhydre et amorphe est dextrogyre pour les rayons rouges, et lévogyre pour les rayons violets.

Une dissolution de 50 parties d'acide tartrique cristallisé dans 50 parties d'eau, est dextrogyre pour tous les rayons, mais la loi de la variation est loin d'être continue, comme le montrent les nombres suivants :

	Degrés.	
Raie C................	11.9	rouge.
Raie D................	13	jaune.
Raie E................	14	vert.
Raie F................	13,3	bleu.
Raie *e*................	10,3	

De plus, le pouvoir rotatoire moléculaire, pour une même couleur, est loin d'être constant. Biot a montré en effet que si $1-\varepsilon$ est la proportion d'eau, le pouvoir rotatoire moléculaire est représenté par la formule linéaire

$$[\rho] = a + b(1-\varepsilon),$$

a et b désignant deux constantes variables d'une couleur à l'autre. Pour la raie D du sodium, on a :

$$[\rho] = +\ 1^\circ{,}95 + 13^\circ{,}03\,(1-\varepsilon).$$

Pour la raie F :

$$[\rho] = -\ 3^\circ{,}60 + 23^\circ{,}98\,(1-\varepsilon).$$

Les mêmes anomalies se retrouvent pour les solutions d'acide tartrique dans l'alcool éthylique et l'esprit de bois.

Ces anomalies étranges n'ont pas encore reçu d'explication satisfaisante.

Des substances cristallisées qui présentent la polarisation rotatoire, une seule communique cette propriété à ses dissolutions, c'est le sulfate de strychnine. M. des Cloizeaux, qui a découvert ce fait, a remarqué que le pouvoir rotatoire moléculaire est, dans ce corps, 24 à 25 fois plus grand à l'état solide qu'à l'état de dissolution.

Mesure des pouvoirs rotatoires des liquides. — La mesure des pouvoirs rotatoires des liquides ou des dissolutions a une grande importance en chimie. Pour y procéder avec exactitude, on place le liquide dans un tube de longueur connue, fermé à ses deux extrémités par deux lames de verre. La lumière employée est monochromatique et produite par un bec Bunsen dans lequel on suspend un petit panier de fils de platine supportant un fragment de sel marin. La lumière est polarisée par un Nicol avant de pénétrer dans le liquide. Du côté de l'œil est disposé un autre Nicol servant d'analyseur et pouvant tourner autour de son axe en face d'un limbe sur lequel un index marque l'angle de la rotation. Le zéro du limbe correspond à la position pour laquelle, lorsque le liquide es

enlevé, les deux Nicols sont tournés à l'extinction. Le liquide étant placé dans le tube, on fait tourner l'analyseur jusqu'à ce que l'obscurité soit rétablie. L'angle dont a tourné le limbe est le pouvoir rotatoire du liquide pour les rayons correspondant à la raie D du sodium et la longueur *l* de la colonne employée.

Pour rendre l'observation plus exacte, on adopte, pour l'analyseur, la disposition suivante due à M. Cornu.

Le Nicol de l'analyseur est scié en long suivant le plan de symétrie qui passe par la diagonale inclinée *e a*; on use ensuite le plan des faces de sciage obliquement et d'une quantité égale, de sorte qu'après les avoir recollées, les sections principales de chacune des moitiés du Nicol forment un angle de 3 degrés environ l'une avec l'autre. Lorqu'on a tourné le Nicol d'un angle égal à la rotation

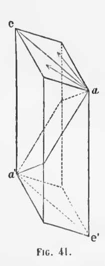


Fig. 41.

du plan de polarisation, l'analyseur ne rétablit pas l'obscurité, mais chacune de ces moitiés est également éclairée. Cette égalité d'éclairement est détruite dès qu'on tourne l'analyseur dans un sens ou dans l'autre. L'œil apprécie avec assez de précision le moment où l'égalité est obtenue pour qu'on puisse mesurer le pouvoir rotatoire à 2 ou 3 minutes près.

On peut se servir de ces appareils pour mesurer le pouvoir rotatoire d'une dissolution sucrée. De ce pouvoir rotatoire, on peut déduire, au moyen de tables convenables, la richesse en sucre de la dissolution.

Causes de la polarisation rotatoire dans les substances cristallisées. — Des faits qui viennent d'être exposés, on peut déduire que le pouvoir rotatoire a deux origines bien distinctes.

Pour les substances cristallisées uniaxes qui ne communiquent pas, en général, le pouvoir rotatoire à leur dissolution, ce pouvoir est dû uniquement à la structure cristalline; il disparaît avec celle-ci. Grâce aux travaux de Reusch, on peut maintenant donner de cette espèce particulière de pouvoir rotatoire une explication satisfaisante.

Si, en effet, on prend des lames de mica blanc biaxe, extrêmement minces et

d'égale épaisseur, et si l'on en superpose un grand nombre, de manière que la ligne des pôles des axes optiques de l'une des lames fasse, avec celle de la lame inférieure, un angle égal à 60 degrés, et toujours dans le même sens, on constate qu'un semblable paquet de lames réalise, d'autant plus complètement que les lames sont plus minces et d'épaisseur plus uniforme, tous les phénomènes que présente, en lumière parallèle et en lumière convergente, une plaque de quartz normale à l'axe. C'est, au reste, ce que l'on constate aisément aussi par la théorie en appliquant à cet assemblage complexe les lois ordinaires de la double réfraction.

Il suffit donc, pour expliquer les phénomènes rotatoires du quartz, de supposer que le réseau cristallin de cette substance est réellement biaxe, et a pour forme primitive un prisme droit ou presque droit, dont la base, rhombe ou presque rhombe, a un angle égal ou presque égal à 120 degrés. Les cristaux de quartz sont formés par des superpositions des lames de ce réseau, disposées comme les lames de mica de Reusch. Ce groupement, qui paraît d'abord bizarre et invraisemblable, est, au contraire, analogue à un grand nombre de groupements dont nous avons parlé à propos de la cristallographie géométrique.

Il est aisé de concevoir un groupement analogue de lames biaxes produisant, de la même façon, le pouvoir rotatoire d'un cristal cubique.

Il est clair que lorsqu'un cristal, constitué comme on vient de le dire, est détruit, par la dissolution par exemple, toute trace de pouvoir rotatoire disparaît.

Causes de la polarisation rotatoire dans les liquides et les dissolutions. — Si on cherche, par la théorie, à voir quelle est, sur un rayon polarisé, l'action d'une série de lames biréfringentes empilées d'une manière quelconque, on trouve qu'un rayon vibrant rectilignement ressort vibrant suivant une droite qui n'a pas, en général, la même direction. Il y a donc, en général, rotation de la vibration; cette rotation disparaît lorsque le groupement des lames est symétrique; c'est-à-dire lorsque l'image du groupement, dans un miroir, est identique et superposable au groupement lui-même. Dans ce cas, on ne peut distinguer ni groupement droit ni groupement gauche.

Si cette condition n'est pas remplie, il y a rotation de la vibration, et cette rotation s'effectue en sens contraire pour les deux groupements conjugués, dont l'un est l'image de l'autre.

Or, une molécule composée d'atomes groupés d'une certaine façon est un milieu complexe dont les propriétés optiques peuvent très vraisemblablement toujours être représentées par la superposition de lames biréfringentes très minces. Une molécule fera donc tourner la vibration d'un rayon lumineux qui la traverse, lorsqu'elle présentera une dissymétrie telle que son image ne lui soit pas superposable.

Ainsi se trouve expliquée la polarisation rotatoire moléculaire qui caractérise un grand nombre de substances organiques; car il est remarquable, pour le dire en passant, que les molécules dissymétriques qui peuvent la produire ne se rencontrent jamais dans le monde inorganique.

Les cristaux formés par les molécules douées du pouvoir rotatoire ne sont pas, en général, des cristaux groupés de manière à acquérir, comme le quartz,

un pouvoir rotatoire considérable. Ils ne peuvent manifester que le pouvoir rotatoire de leurs molécules, lequel est insensible à cause de la faible longueur que présentent les individus cristallins.

Il y a cependant une exception pour le sulfate de strychnine, dont les molécules ont le pouvoir rotatoire et dont les cristaux présentent, en outre, un groupement analogue à celui du quartz. On constate, en effet, dans ce cas, qu'il n'y a aucun rapport entre la grandeur du pouvoir rotatoire des cristaux et celle du pouvoir rotatoire de la dissolution.

LES

LABORATOIRES DE CHIMIE

LE

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE

AU MUSÉUM

PAR

E. FREMY

Les chimistes ont travaillé pendant longtemps dans des laboratoires humides et sombres, qui ressemblaient beaucoup à ces cabinets d'alchimistes que Rembrandt a si bien représentés dans ses admirables tableaux.

Nos maîtres eux-mêmes se contentaient de laboratoires modestes; ils travaillaient presque toujours seuls et formaient peu d'élèves.

Les choses sont aujourd'hui bien changées; nous sommes installés actuellement dans de beaux laboratoires spacieux et aérés; des préparateurs nous aident dans nos travaux, montent nos appareils et surveillent nos expériences; nous disposons, pour nos recherches, de toutes les ressources que peuvent nous fournir la physique, la mécanique, la métallurgie et l'art du verrier.

Les fabricants de produits chimiques nous vendent des réactifs que nous préparions péniblement nous-mêmes autrefois.

Nous ne pouvons qu'applaudir à toutes les facilités qui sont données aujourd'hui aux savants pour exécuter leurs travaux. Du reste, il faut le reconnaître, les chimistes, par l'importance de leurs découvertes, par les services qu'ils rendent à l'industrie et par les nombreux élèves qu'ils forment, restituent largement au Pays les libéralités qu'ils ont reçues.

Les laboratoires de chimie peuvent être partagés en deux classes : 1° *les laboratoires de recherches ;* 2° *les laboratoires d'enseignement.* Quelquefois ces

deux sortes de laboratoires se trouvent placés sous la direction d'un même professeur.

Je parlerai d'abord des laboratoires de recherches.

Ces laboratoires destinés à former des chimistes, sont d'une organisation assez récente.

Pendant longtemps les professeurs n'admettaient dans leurs laboratoires que leurs préparateurs.

Gay-Lussac qui a été pour moi un maître si bienveillant, m'a refusé d'abord l'entrée de son laboratoire de l'École polytechnique; il disait que si j'étais une fois admis comme préparateur dans le laboratoire de l'École, M. Pelouze, qui était alors son répétiteur, m'abandonnerait la préparation du cours et perdrait ainsi l'habitude des manipulations.

J'ai reconnu plus tard toute la justesse des appréhensions de Gay-Lussac, en voyant de jeunes chimistes entreprendre des recherches sans être en état d'exécuter les préparations chimiques les plus élémentaires : de pareils travaux sont toujours sans portée: un maître prudent ne doit engager ses élèves dans les recherches originales, que quand leur instruction chimique est complète et qu'ils sont en état de préparer un cours.

Les laboratoires de recherches se sont développés simultanément à l'étranger et en France.

A l'étranger, les laboratoires les plus célèbres ont été d'abord ceux de Berzélius à Stockholm et de Liebig à Giesen ; dans le premier, on se livrait surtout à l'étude de la chimie minérale et à celle de l'analyse; les plus grands chimistes de l'Allemagne sont sortis du laboratoire de Berzélius.

Le laboratoire de Giesen, dirigé par Liebig, était consacré principalement aux recherches de chimie organique.

C'est dans le laboratoire de Liebig et sous la direction du maître, que se sont formés tous les chimistes qui, répandus ensuite en Allemagne et en Angleterre, sont devenus eux-mêmes des savants distingués.

A l'étranger, un grand nombre de laboratoires célèbres ont été institués, et calqués en quelque sorte sur celui de Liebig.

Tous les chimistes connaissent le laboratoire de M. Bunsen à Heidelberg, celui de M. Hofmann qui a été établi d'abord à Londres, ensuite à Berlin, et celui de M. Frésénius.

En France, le principal laboratoire de recherches a été pendant longtemps celui de l'École polytechnique. Je suis heureux de dire ici que la fondation de ce laboratoire est un nouveau service que notre grande École a rendu à la science.

Le ministre de la guerre n'a jamais refusé aux jeunes chimistes français et étrangers, l'autorisation de s'exercer gratuitement aux recherches originales, dans les laboratoires de l'École, placés sous la direction de M. M. Dumas et Pelouze.

C'est dans le laboratoire de l'École polytechnique que j'ai fait mes premières armes. Nos maîtres éminents nous dirigeaient dans nos travaux avec une bienveillance parfaite; ils nous indiquaient les questions sur lesquelles nos investigations devaient porter; ils exécutaient devant nous des recherches originales qui nous servaient de modèles.

J'ai vu travailler avec moi et au même moment, dans les laboratoires de l'École polytechnique, MM. Malaguti, Piria, Leblanc, Cahours, Peligot, Stas, de Marignac, Melsens.

A l'imitation de leurs maîtres, les élèves ont fondé ensuite de nombreux laboratoires au Collège de France, à l'École des mines, au Muséum, à la Sorbonne, à l'École normale, à l'École de médecine, au Conservatoire des arts et métiers, à l'École de pharmacie, etc.

Chacun de ces laboratoires a pris en quelque sorte le cachet du maître qui le dirige.

Si je ne parle pas ici du célèbre laboratoire qui a été fondé à l'École des mines par Berthier, d'où sont sortis tant de chimistes éminents et qui a exercé une si grande influence sur les progrès de la chimie minérale et de la métallurgie, c'est que M. Carnot qui est aujourd'hui professeur à l'École des mines et qui dirige avec tant de distinction les travaux des élèves, veut bien, à ma demande, faire l'historique de ce laboratoire.

Le laboratoire de l'École normale, fondé par M. Henri Sainte-Claire Deville, a été principalement consacré à la chimie générale, à la chimie analytique, à la synthèse minéralogique, aux recherches physico-chimiques et aux phénomènes de dissociation; les travaux sortis de ce laboratoire, devenu une véritable école de chimie, sont de première importance; les élèves ont été souvent des collaborateurs de M. H. Deville et ensuite des maîtres éminents, tels que MM. Debray, Troost, Hautefeuille, Fouqué, Ditte, Grandeau, Gernez, etc.

C'est à l'influence de M. H. Deville, à son ardeur scientifique qui ne s'est jamais démentie, à l'action toute paternelle qu'il a exercée sur ses élèves, qu'il faut attribuer l'importance des travaux qui sont sortis des laboratoires de l'école normale (1).

Dans le laboratoire de M. Pasteur, les expériences portent principalement sur les questions de chimie physiologique, sur les fermentations, sur les organismes inférieurs, sur les virus, sur leur culture et leur transformation en vaccins.

Ces belles découvertes de M. Pasteur, si difficiles et quelquefois si dangereuses, font entrer la médecine dans une voie expérimentale toute nouvelle; elles seront précieuses pour la thérapeutique et auront des conséquences d'une importance incalculable.

Le laboratoire de chimie que dirige M. Würtz, est consacré principalement aux recherches de chimie organique; il est fréquenté par de nombreux élèves français et étrangers déjà connus dans la science. Le maître éminent auquel on doit des découvertes de chimie de premier ordre, telles que celles des glycols et des ammoniaques composées, forme ses élèves en exécutant devant eux ses recherches et leur communique le feu sacré par son brillant enseignement: M. Friedel a fait un grand nombre de ses beaux travaux dans le laboratoire de M. Würtz.

C'est au Collège de France que M. Berthelot poursuit, avec une ardeur sans

(1) Lorsque j'écrivis ces lignes, je ne pouvais pas prévoir, hélas! que M. H. Sainte-Claire Deville serait enlevé si rapidement à l'affection de ses nombreux amis et à l'admiration du monde savant.

égale, ses grands travaux sur la chimie générale, sur la synthèse organique et sur la thermochimie.

L'activité scientifique de M. Berthelot est incompréhensible : ses nombreux mémoires remplissent des numéros entiers des *Annales de chimie*.

Les travaux de M. Berthelot font école, et déjà plusieurs de ses élèves suivent avec succès les voies nouvelles que le maître a ouvertes.

M. Cahours exécute ses belles recherches de chimie organique qui sont devenues immédiatement classiques, dans le laboratoire de l'École polytechnique : il travaille à côté de ses élèves et les associe souvent à ses propres travaux; des chimistes très distingués tels que MM. Demarcay, Gal, Étard, etc., se sont formés dans le laboratoire de M. Cahours.

J'ai maintenant à parler des laboratoires d'enseignement. Pour caractériser ce genre de création scientifique, je demande la permission de choisir, comme exemple, le laboratoire que j'ai fondé, il y a dix-sept ans, au Jardin des plantes; il est le premier de ce genre qui ait été créé en France : en transformant mon enseignement du Muséum, qui pendant longtemps a été exclusivement didactique, en un autre enseignement, qui est à la fois théorique et expérimental et qui a formé déjà un si grand nombre de préparateurs, je crois avoir rendu un service véritable à la science.

L'innovation que j'ai introduite dans l'enseignement public de la chimie, peut être exprimée ici en deux mots : j'ai annoncé, il y a dix-sept ans, à mes élèves du Muséum que mon cours ne constituerait qu'une partie de mon enseignement, et que tous mes auditeurs seraient dorénavant admis dans mes laboratoires pour se livrer à des manipulations de chimie absolument gratuites.

Je professais la chimie depuis trente années au Muséum, mais je sentais depuis longtemps que mon enseignement n'était plus en rapport avec les besoins de la science.

J'avais le titre de professeur du haut enseignement, mais mon cours était élémentaire; j'enseignais la chimie, mais je ne formais pas de chimistes; ce qui cependant est le but réel du haut enseignement de la chimie.

Il faut avoir la franchise de reconnaître que l'enseignement scientifique supérieur, tel qu'il fonctionne aujourd'hui, et quel que soit le mérite du professeur, ne produit pas toujours les résultats qu'on doit en attendre; il s'adresse, comme on le sait, à des *auditeurs libres*, dont le professeur ne connaît ni les aptitudes scientifiques ni le degré d'instruction : comment veut-on que, dans de telles conditions, un enseignement supérieur soit profitable? Il est évident que lorsqu'un professeur n'est pas renseigné sur l'instruction de ses auditeurs, il lui est impossible d'aborder les hautes régions de la science. Dans des études scientifiques, tout se tient et s'enchaîne; les théories élevées ne peuvent être comprises que par ceux qui possèdent déjà des connaissances élémentaires précises.

Avant d'avoir fondé, au Muséum, mon laboratoire de chimie, mes élèves connaissaient les théories de la science que nous enseignions dans nos cours; ils lisaient nos ouvrages et souvent même, hélas! ils les apprenaient par cœur

pour passer des examens; mais ils restaient, en général, étrangers à la pratique de la chimie.

Le professeur faisait bien quelques expériences dans son cours; mais il recherchait surtout celles qui avaient un caractère brillant et qui étaient destinées à exciter l'étonnement des auditeurs.

Les examens passés par les élèves ne constataient en rien leur aptitude pour les études chimiques.

En effet, les examinateurs devaient nécessairement conformer les questions qu'ils adressaient, au genre d'éducation que les élèves avaient reçue : ils ne jugeaient ainsi que la mémoire des élèves, laissant de côté toute la partie de notre science qui est véritablement utile, je veux parler de celle qui développe le jugement et l'esprit d'observation.

Les études de chimie étaient donc presque sans profit pour les élèves.

Il ne faut pas oublier que la chimie est en quelque sorte une *science outil*, que l'on peut utiliser dans les directions les plus diverses, mais qui, pour être appliquée, exige une longue pratique expérimentale.

J'ai donc essayé de rendre à l'enseignement chimique son véritable cachet, en lui donnant un caractère expérimental : je ne veux pas que mes élèves soient seulement *savants en chimie*, mais je désire qu'ils soient *réellement chimistes*, c'est-à-dire en état de préparer un cours et de soumettre les questions de chimie à l'épreuve de l'expérience. Si je pouvais donner un nom spécial à mon laboratoire du Muséum, je voudrais qu'il fût appelé le *laboratoire des préparateurs*.

Telles sont les idées générales qui m'ont guidé dans la création de mon laboratoire de recherches et d'enseignement du Muséum.

Je donnerai actuellement quelques détails sur le temps d'étude que demande selon moi un apprentissage chimique, et sur la méthode qu'il faut suivre pour devenir un véritable préparateur.

Une éducation chimique, pour être complète, exige au moins quatre années: elle doit en outre être suivie avec méthode et passer par les différents degrés qui constituent l'ensemble de notre science.

Je désire que les élèves qui entrent dans mon laboratoire soient munis, autant que possible, du titre de bachelier ès sciences, qui constate déjà une certaine aptitude pour les études scientifiques. Il est bien entendu que j'admets des exceptions en faveur des élèves qui, par des considérations de famille, n'ont pas eu la possibilité de compléter les études que l'examen du baccalauréat exige, mais qui ont, pour les sciences, une aptitude réelle.

Le plus grand vice de l'éducation chimique actuelle est le défaut de méthode. Un élève suit un cours de chimie sur les métaux, sans avoir étudié suffisamment les métalloïdes qui servent cependant de base à la chimie et dont les propriétés sont si souvent appliquées dans l'étude des métaux. Il étudie la chimie organique avant de connaître les caractères des corps simples et de leurs composés, sur lesquels repose une partie de la chimie organique. Il veut apprendre l'analyse chimique et il ignore souvent les faits de chimie générale qui servent aux déterminations analytiques : s'il entre dans un laboratoire, il veut se livrer immédiatement à des recherches originales, avant d'avoir exercé son esprit d'observation, en exécutant d'abord les principales préparations de la chimie élémentaire.

Dans mon laboratoire d'enseignement, j'ai voulu que l'éducation chimique fût graduée et basée à la fois sur la théorie et sur l'expérience.

Les élèves ne peuvent s'exercer à l'analyse chimique que lorsqu'ils ont fait preuve de connaissances réelles en chimie générale. Les manipulations sont placées à la suite des démonstrations théoriques. L'élève qui a entendu le matin, dans l'amphithéâtre, le professeur développer les principes théoriques de la science, peut, dans la journée même, constater au laboratoire les faits principaux sur lesquels les théories sont fondées.

C'est ainsi que l'enseignement de la chimie, prenant, dès le début, dans l'esprit des élèves un caractère expérimental et pratique, perd son aridité et se trouve débarrassé de tous ces faits de détail qui, accumulés dans un enseignement purement théorique, chargent sans utilité la mémoire.

En un mot, je ne me contente pas d'apprendre à mes élèves les faits et les théories chimiques, je leur montre comment on exécute des expériences de chimie.

La chimie n'est pas seulement professée dans mon laboratoire au point de vue de ses applications à l'analyse, aux sciences naturelles et à l'agriculture; elle est envisagée aussi dans ses rapports avec les autres sciences, telles que la physique, la minéralogie et la géologie. Nos savants aides-naturalistes du Muséum, tels que MM. Terreil, Stanislas Meunier et Jannettaz, sont venus souvent faire dans mon laboratoire des conférences d'analyse chimique, de physique, de minéralogie et de géologie, que mes élèves ont suivies avec le plus grand profit pour eux.

Je considère le professorat comme le complément indispensable d'une bonne éducation scientifique. On ne possède réellement les principes de la science que lorsqu'on est en état de les faire comprendre à d'autres. L'enseignement développe les idées et devient souvent l'occasion de conceptions scientifiques originales.

J'engage donc mes préparateurs et ceux de mes élèves qui veulent compléter leur éducation scientifique, à faire un certain nombre de conférences dans notre amphithéâtre : j'attache une très grande importance à cette sorte d'enseignement mutuel.

Je reçois annuellement dans mon laboratoire quarante ou cinquante élèves qui manipulent tous les jours, depuis midi jusqu'à cinq heures du soir, sous ma direction et celles de mon aide-naturaliste, M. Terreil, et de mon préparateur, M. Laugier.

Je ne saurais trop remercier ici mes deux collaborateurs de leur zèle et de leur dévouement à la science. Ils passent une grande partie de la journée au milieu des élèves, leur donnant toutes les explications théoriques et pratiques qui leur sont utiles pour exécuter leurs expériences.

La première année de manipulation est consacrée à l'étude des métalloïdes. Les élèves préparent tous ces corps simples et leurs principales combinaisons. Des explications théoriques sont données sur ces opérations, et les élèves sont tenus d'inscrire tous les détails des expériences qu'ils exécutent sur un cahier qu'ils montrent à MM. Terreil et Laugier.

L'étude des métaux occupe la seconde année.

La troisième année est consacrée à la chimie organique.

C'est dans la quatrième année que les élèves se livrent à l'analyse chimique quantitative et quelquefois à des recherches originales.

Les élèves sont soumis à des examens fréquents et classés suivant leur mérite : je délivre un diplôme de capacité à ceux qui ont travaillé avec succès.

On me permettra de dire ici que ce système d'éducation méthodique de la chimie, fondé à la fois sur la théorie et sur l'expérience, a donné les résultats les plus heureux.

Les élèves laborieux qui sortent de mon laboratoire trouvent, en général, à se placer avantageusement, comme préparateurs, dans les laboratoires scientifiques ou dans ceux de l'industrie.

Je pourrais aussi en citer un grand nombre qui occupent aujourd'hui dans l'enseignement des situations importantes et qui sont devenus des savants véritables : je montre dans mon laboratoire, avec un certain sentiment de fierté, la liste nombreuse de mes anciens élèves qui doivent à la chimie une position indépendante.

Je crois donc avoir atteint complètement le but que je m'étais proposé en fondant mon laboratoire, et en modifiant mon enseignement du Muséum.

Cette création scientifique a même produit un fait intéressant que je n'avais pas prévu et que je tiens à citer ici, parce qu'il est à l'honneur de mes anciens élèves et qu'il est dû entièrement à leur initiative.

Animés d'un sentiment d'affectueuse camaraderie, mes anciens élèves ont eu la pensée de fonder une *Association* destinée à encourager les débuts de leurs jeunes camarades, à resserrer les anciennes amitiés et à en faire naître de nouvelles.

A la fin de chaque année, mes anciens élèves, disposant des intérêts d'une somme qu'ils ont généreusement souscrite, se réunissent, sous ma présidence, et distribuent des récompenses et des encouragements aux élèves les plus méritants.

L'utilité d'une pareille Association a été comprise par quelques amis des sciences et par des savants éminents, qui ont voulu concourir à cette œuvre d'initiative individuelle.

M. Menier, dont la générosité était bien connue, a fait don à notre laboratoire du Muséum d'une somme de 10 000 francs. MM. Séguin et Michel Perret ont ajouté 2000 francs au don de M Menier; MM. P. Thénard, Bontron et Fremy ont versé une somme de 1500 francs dans la caisse de notre laboratoire. M. Bischoffsheim, qui consacre si généreusement, comme on le sait, une partie de sa fortune à l'encouragement des sciences, vient de mettre à ma disposition une somme de 10 000 francs qu'il offre à l'Association de mes élèves.

En faisant connaître ici ces initiatives individuelles, mon but est, je l'avoue, de provoquer des imitations.

Les amis de la science sont nombreux en France; s'ils n'interviennent pas plus souvent dans nos fondations scientifiques, c'est qu'ils n'en connaissent ni l'importance ni le but.

J'espère donc que tous les laboratoires auront un jour, comme le mien, des dotations dues à l'initiative individuelle, qui permettront de soutenir et d'encourager les jeunes savants.

Il me restait une dernière condition à remplir, pour compléter l'organisation de mon laboratoire du Muséum; je veux parler de la création d'un certain nombre de bourses destinées aux jeunes élèves sans fortune, qui veulent suivre la carrière des sciences.

Nos élèves reçoivent aujourd'hui un enseignement gratuit de la chimie théorique et expérimentale, qui leur procure souvent une carrière lucrative; mais je voudrais plus encore.

Si nos élèves, après quatre ans d'études chimiques, trouvent presque toujours dans l'industrie des positions convenables, il en est un certain nombre qui sont animés du feu sacré, qui veulent aller plus loin et se livrer au culte de la science pure pour devenir de véritables savants.

Cette vocation, quand elle est réelle, ne peut être qu'encouragée, mais elle expose ceux qui la possèdent à bien des déboires.

Il faut quatre années, comme je l'ai dit, pour savoir la chimie; mais l'apprentissage du chimiste qui veut se livrer à des recherches originales est beaucoup plus long.

Nous voyons souvent des jeunes gens sans fortune s'engager courageusement dans la carrière scientifique; ils luttent pendant longtemps avec la plus grande énergie; mais, hélas ! ils se trouvent bientôt en présence de difficultés qu'ils n'avaient pas prévues; l'avancement scientifique est lent et irrégulier et ils ne tardent pas à regretter la décision qu'ils ont prise.

Si à ce moment on leur tendait la main, si on venait à leur aide en leur donnant la possibilité de continuer leurs travaux, on conserverait à la science de jeunes savants qui pourraient la faire avancer un jour.

J'ai développé autrefois cette thèse de la rémunération du travail scientifique, dans plusieurs publications sur *les Volontaires de la science*, sur *l'Organisation des carrières scientifiques*, etc. J'ai souvent rappelé que l'État encourageait avec raison les jeunes artistes en les envoyant à Rome, et que les jeunes savants qui se sont déjà distingués par des productions originales devraient, eux aussi, recevoir des encouragements de l'État.

C'est ainsi que j'avais demandé que des bourses fussent offertes à ceux de nos élèves du Muséum, qui ont pour les sciences naturelles une vocation incontestable et qui ne peuvent pas supporter pendant longtemps les charges de l'éducation scientifique.

Je suis bien heureux d'annoncer ici que ma voix a été entendue et que les Chambres viennent de voter la création de vingt bourses, qui seront mises à la disposition des élèves du Muséum qui ont un goût marqué pour les sciences naturelles.

Tous ceux qui aiment la science et qui veulent ses progrès se joindront à moi, je n'en doute pas, pour adresser leurs sentiments de profonde reconnaissance aux auteurs de cette généreuse création.

Telles sont les dispositions que j'ai introduites dans mon laboratoire d'enseignement du Muséum.

Il m'a donc été permis de réaliser, à la fin de ma carrière scientifique, les améliorations que j'avais rêvées dans ma jeunesse pour l'enseignement de la chimie et que j'avais formulées dans les termes suivants :

1° Un enseignement de chimie théorique, fait dans l'amphithéâtre et portant sur les grandes découvertes de la chimie ;

2° Un enseignement de chimie expérimentale, représenté par des manipulations gratuites, exécutées dans les laboratoires et offertes à tous les élèves qui font preuve de zèle et d'intelligence ;

3° Des interrogations fréquentes et des épreuves de manipulations permettant de constater les progrès des élèves et de les consigner dans un brevet de capacité :

4° Des conférences faites par les préparateurs et par les élèves sur les parties élémentaires de la science ;

5° Des bourses offertes aux élèves, sans fortune, qui ne peuvent pas supporter les frais de l'apprentissage scientifique ;

6° Des encouragements donnés aux jeunes savants qui suivent avec succès la carrière des sciences, et qui leur permettent de consacrer leur temps aux recherches originales ;

7° Pour l'enseignement scientifique, je ne me contente donc pas de *la gratuité.* Je veux que les jeunes savants sans fortune soient soutenus dans leurs études par des bourses et des encouragements, et qu'ils ne soient abandonnés par l'État qu'au moment où la science qui leur a été donnée gratuitement peut leur assurer la situation qu'ils méritent.

C'est ce principe que j'ai mis en pratique dans mon laboratoire.

Il me reste actuellement à présenter quelques généralités sur la disposition qui doit être donnée, selon moi, à un laboratoire de chimie.

DISPOSITIONS GÉNÉRALES D'UN LABORATOIRE DE CHIMIE

DESTINÉ A L'ENSEIGNEMENT ET AUX RECHERCHES ORIGINALES

Un artiste éminent, M. André, inspecteur général des bâtiments civils, a bien voulu disposer, sur mes indications, le plan d'un laboratoire de chimie, tel que je le comprends ; je suis heureux de placer ce plan sous les yeux de nos lecteurs.

Des reproductions photographiques prises dans mes laboratoires, pendant le travail de mes élèves, m'ont paru compléter utilement les descriptions que je vais présenter.

1° *Le laboratoire du professeur* se compose de plusieurs pièces dans lesquelles le professeur travaille tantôt seul, tantôt en présence de ses préparateurs qui l'aident dans ses expériences et qu'il associe souvent à ses propres travaux : le premier devoir d'un maître est de former ceux qui doivent lui succéder.

Je crois qu'il est bon que le maître travaille souvent à côté de ses élèves ; c'est ainsi qu'il peut les initier à toutes ces observations de détail que l'on n'enseigne ni dans les cours ni dans les ouvrages et qui complètent l'éducation du chimiste : non seulement il expérimente, mais il raisonne devant eux et leur montre comment on arrive à résoudre, par l'expérience, un problème de chimie.

Il est toujours utile pour un jeune chimiste qui est à ses débuts, d'intervenir dans les travaux du maître et d'exécuter, sous sa direction, les expériences qui lui sont indiquées.

C'est ainsi que se sont formés les plus habiles chimistes : avant de travailler pour leur propre compte, ils travaillaient avec leur maître.

2° *Les laboratoires des préparateurs* doivent être placés à côté de ceux des élèves ; je voudrais même qu'il n'y eût pas de séparation marquée entre ces différents laboratoires ; les préparateurs doivent toujours rester au milieu des élèves et leur donner toutes les explications utiles aux manipulations ; en travaillant devant eux, ils leur donnent ainsi des leçons véritables de chimie expérimentale.

3° *Les laboratoires des élèves* doivent être appropriés à la nature des travaux que les élèves exécutent.

Dans un établissement d'enseignement chimique bien organisé, il doit exister d'abord deux grands laboratoires dans lesquels les élèves s'exercent aux préparations élémentaires de chimie minérale et de chimie organique.

Ces deux laboratoires communiquent avec un troisième, qui est en plein air et qui est principalement consacré aux préparations qui dégagent des vapeurs ou des gaz dangereux.

Un laboratoire ne doit jamais recevoir plus de dix élèves qui sont surveillés par un ou deux préparateurs.

Les élèves doivent avoir à leur disposition un laboratoire spécial dans lequel se trouvent les balances et les instruments de précision : ce laboratoire peut être consacré également à l'analyse spectrale et aux analyses volumétriques.

Les expériences de voie sèche, de fusion, de distillation, d'évaporation lente, doivent être exécutées dans un laboratoire particulier.

En outre, deux laboratoires spéciaux sont consacrés l'un à l'analyse minérale, l'autre à l'analyse organique.

On voit que l'enseignement expérimental de la chimie exige, pour les élèves, au moins sept ou huit laboratoires différents.

4° A côté des grands laboratoires consacrés à l'instruction des élèves, il est important de placer un certain nombre de petits laboratoires isolés, que le professeur mettra à la disposition des jeunes chimistes qui sont assez avancés pour entreprendre des recherches originales ; de pareils travaux exigent un certain recueillement et ne peuvent pas être exécutés dans un laboratoire d'enseignement où les nombreux élèves travaillent en commun.

5° Il existe, comme on le sait, des rapports fréquents entre la physique et la chimie : aussi un établissement consacré à l'enseignement chimique doit-il posséder toujours un cabinet de physique approprié à la chimie et dans lequel les élèves trouvent les piles, les goniomètres, les eudiomètres, les microscopes, les machines pneumatiques, les spectroscopes, etc., en un mot tous les instruments dont les chimistes font si souvent usage.

6° Les études de chimie s'étendent souvent à la minéralogie et à la chimie ; il doit donc exister dans un établissement chimique, convenablement établi, une collection comprenant les principaux échantillons de minéraux et de roches que les élèves doivent connaître et qui seront mis à leur disposition : plusieurs de ces échantillons sont destinés à l'analyse.

7° Les manipulations chimiques ne sont fructueuses que si elles sont basées sur des études préalables de chimie théorique : les principales publications chimiques de la France et de l'téranger doivent donc se trouver dans une *Bibliothèque* destinée aux élèves.

C'est dans cette bibliothèque que les élèves viendront consulter les ouvrages classiques, et compléter les notes qu'ils ont prises dans le laboratoire, en présence même des expériences qu'ils exécutent.

Il ne faut pas que l'attrait des études expérimentales éloigne les élèves de cette partie théorique de la science qui est exposée dans les ouvrages et qui donne à la chimie un caractère élevé.

8° Un amphithéâtre et une salle d'examen doivent compléter l'installation d'un établissement consacré à l'enseignement de la chimie.

C'est dans cet amphithéâtre que le professeur expose les grands principes de la science; c'est là également que s'exercent au professorat les préparateurs et les jeunes chimistes qui se destinent à l'enseignement.

Telles sont, selon moi, les principales conditions que doit remplir un laboratoire de chimie consacré à l'enseignement et aux recherches originales.

On voit que le laboratoire moderne ne ressemble en rien à ceux que nous avions autrefois : il est devenu aujourd'hui un vaste établissement dans lequel les élèves reçoivent une éducation chimique complète : à leur sortie, ils sont à même de choisir la direction qui leur convient, dans la science pure ou dans la science appliquée.

Les détails que je viens de donner sur les dispositions générales d'un laboratoire de chimie, se trouvent naturellement complétées par les figures et les plans que je place ici sous les yeux de nos lecteurs.

LES LABORATOIRES DE L'ÉCOLE NATIONALE DES MINES

PAR M. AD. CARNOT

ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE A L'ÉCOLE DES MINES

L'enseignement théorique et pratique de la chimie tient une place importante dans les études de l'École des mines. Cette place est d'ailleurs justifiée par les rapports étroits qui unissent la chimie aux sciences et aux arts industriels spécialement cultivés dans cette École; car la minéralogie, la géologie, l'exploitation des mines et la métallurgie lui font constamment appel, soit qu'il s'agisse de déterminer la composition exacte des minéraux et des roches ou celle des minerais et des produits d'art, soit que l'on veuille se rendre compte des réactions qui ont dû se produire dans le sein de la terre ou de celles que l'on peut réaliser dans les usines.

Je crois devoir exposer en peu de mots l'organisation générale des études de l'École des mines avant de faire connaître le mode d'enseignement de la chimie en particulier.

Une trentaine d'élèves entrent chaque année aux cours spéciaux de l'École. Trois ou quatre d'entre eux y sont reçus avec le titre d'*élèves ingénieurs* et doivent devenir plus tard ingénieurs au corps des mines; ils ont conquis ce titre par leur travail à l'École polytechnique, d'où ils sortent dans les premiers rangs. Une vingtaine environ d'*élèves externes* sont admis par voie d'examen et de concours, les uns venant de l'École polytechnique et renonçant aux services publics, auxquels leur classement pouvait leur donner droit, les autres ayant, pendant une année, suivi les *cours préparatoires* organisés à l'École des mines ou ayant acquis de toute autre manière les connaissances exigées. Enfin quelques étrangers, six à huit en moyenne chaque année, viennent des différentes parties du monde, accrédités par leurs gouvernements, pour prendre part à l'instruction de l'École des mines française, libéralement ouverte à tous.

Les cours spéciaux durent trois années; ils commencent dans les premiers jours de novembre et se terminent, avec les examens, à la fin de mai; les mois d'été sont consacrés à des exercices pratiques et à des voyages d'instruction en France ou à l'étranger, sur lesquels les élèves doivent rédiger des rapports détaillés, et dont les résultats sont excellents à tous égards.

Au point de vue spécial de l'enseignement de la chimie, on doit remarquer que les élèves, lorsqu'ils arrivent aux cours spéciaux de l'École des mines, ont déjà étudié les principes de la chimie générale, non seulement dans les établissements d'instruction secondaire, mais ensuite à l'École polytechnique, où un cours de soixante leçons leur est fait en deux ans par des professeurs éminents. Ceux qui n'ont pas reçu l'enseignement de l'École polytechnique trouvent dans l'année préparatoire de l'École des mines un cours de *Chimie générale* d'une cinquantaine de leçons. Tous doivent donc arriver aux cours spéciaux avec une préparation suffisante pour suivre avec fruit le cours de *Chimie analytique* ou *Docimasie*. Ce cours dure deux ans et comprend environ quatre-vingts leçons. Il embrasse tous les corps de la chimie inorganique, mais donne, comme de juste, une place prépondérante aux minéraux, aux minerais et aux produits d'usines qui intéressent le plus les ingénieurs.

L'instruction chimique des élèves est complétée par des exercices pratiques, qui consistent d'abord en préparation de produits purs, extraits de substances naturelles plus ou moins complexes, ensuite et surtout en analyses ou essais se rapportant aux substances minérales les plus variées. Pendant la période d'hiver, le travail du laboratoire alterne avec les travaux graphiques par séries de trois et de quatre semaines, et, chaque jour, les élèves peuvent y donner environ trois heures. Après les examens de première année, ils ont un mois entier à y consacrer exclusivement, tandis que les voyages occupent tout l'été de la seconde et de la troisième année d'études.

En résumé, les élèves, dans le courant de leurs trois années de présence à l'École, s'exercent au laboratoire pendant trente-deux semaines. Sans affirmer que tous y deviennent d'excellents chimistes, on peut dire du moins que, à de rares exceptions près, tous emportent une instruction théorique et pratique suffisante pour essayer ou analyser avec exactitude les substances minérales très diverses, qu'ils peuvent être appelés à examiner dans leur carrière d'ingénieurs.

L'enseignement pratique des élèves au laboratoire est placé sous la direction du professeur de docimasie, assisté du professeur de chimie générale et du préparateur de chimie.

BUREAU D'ESSAI POUR LES SUBSTANCES MINÉRALES

A côté des laboratoires d'enseignement et sous la même direction, il existe à l'École des mines un *Bureau d'essai*, institué en 1845 par arrêté du ministre des travaux publics et spécialement destiné à l'examen des substances minérales.

Ce bureau d'essai n'est pas seulement à la disposition des administrations

publiques; mais les particuliers, ingénieurs, directeurs de mines ou d'usines, industriels, agriculteurs, etc., peuvent y recourir, pour demander l'analyse des substances dont ils ont intérêt à connaître la composition. Il suffit, pour l'obtenir, que cette analyse puisse présenter quelque utilité, et que les échantillons remis à l'École des mines soient accompagnés de l'indication exacte de leur origine. A ces seules conditions, l'analyse est faite et les résultats sont envoyés à la personne qui en a fait la demande, sans qu'il y ait jamais lieu à rétribution d'aucune sorte.

Avec une pareille libéralité, il est facile de concevoir que le bureau d'essai de l'École des mines soit fréquemment consulté et qu'il puisse rendre à l'industrie nationale d'importants services.

Faut-il ajouter que le savoir des chimistes, qui y consacrent leur temps et leur travail, et les traditions qui s'y perpétuent depuis sa fondation, donnent au public toutes les garanties désirables pour l'exactitude des analyses ?

En dehors de son directeur, le personnel du bureau d'essai se compose de deux chimistes seulement; nombre insuffisant à la vérité, car ce n'est que par un continuel effort qu'il leur est possible de suffire à la tâche, et le service pourrait se trouver compromis, s'il survenait une cause accidentelle d'interruption ou de ralentissement dans leur activité.

On comprendra aisément l'importance du travail qu'ils ont à faire, quand on saura que le nombre des échantillons soumis à l'examen du bureau d'essai s'est élevé en trente-cinq ans à 24000 environ, ce qui correspond à une moyenne annuelle de près de 700. Cette moyenne a d'ailleurs été dépassée dans les dernières années ; en 1880, par exemple, on n'a pas examiné moins de 767 échantillons.

Remarquons d'ailleurs qu'une bonne partie des substances présentées demande des analyses longues et minutieuses. Faut-il citer les eaux minérales, dont la composition est si souvent complexe; les eaux potables, destinées à l'alimentation des villes; les alliages variés, que l'industrie emploie journellement ou qu'elle essaie de créer en vue d'applications nouvelles; les aciers et les fontes, dont les qualités peuvent être profondément modifiées par quelques dix-millièmes de carbone, de silicium, de soufre, de phosphore ou de divers métaux? Les autres substances, dont l'analyse se présente le plus fréquemment, sont les minerais de fer, de manganèse, de cuivre, de plomb, de zinc, d'argent, d'or et de tous les métaux, plus ou moins rares, utilisés dans les arts industriels; puis les argiles, les kaolins, les calcaires, les chaux grasses ou hydrauliques, les ciments, les combustibles minéraux, les phosphates de chaux, les terres végétales, etc. Souvent les analyses du bureau d'essai ont pour objet de servir à des recherches scientifiques se rapportant à la géologie ou à la métallurgie. Enfin, depuis quelques années, il prête son concours au service central de la Carte géologique de France, qui juge souvent utile de contrôler, par l'analyse chimique, les présomptions fournies par l'étude stratigraphique des terrains ou par l'examen physique des roches.

Le tableau suivant présente le nombre des échantillons qui ont été soumis à l'examen du bureau d'essai, depuis sa fondation, groupés suivant leur nature :

Nature des échantillons.	Nombre.
Alliages métalliques	488
Argiles, kaolins, roches silicatées	1,837
Calcaires à chaux grasse, chaux	915
Calcaires à chaux hydraulique, ciments	1,407
Combustibles minéraux	2,523
Eaux minérales, eaux potables	1,064
Fontes, aciers, métaux divers	529
Minerais d'antimoine, de bismuth	80
— d'argent	586
— de chrome, de cobalt, de nickel	344
— de cuivre	2,149
— d'étain	222
— de fer	3,850
— de manganèse	308
— de mercure	63
— d'or	823
— de plomb	3,179
— de zinc	723
Phosphates, engrais minéraux, terres végétales	604
Pyrites de fer, pyrites arsenicales	575
Sel marin, sels divers	274
Échantillons divers	1,406
	23,949

DISPOSITION DES LABORATOIRES

La construction des laboratoires de l'École des mines a été commencée en 1861 et terminée en 1866; on y a fait, en 1878, quelques aménagements nouveaux; d'autres s'achèvent en ce moment même, nécessités par un changement d'affectation de différentes parties des bâtiments de l'École.

C'est le résultat final de ces remaniements successifs que nous allons indiquer brièvement, de manière à faire connaître les dispositions actuelles des laboratoires.

Le bâtiment, dans son ensemble, forme un vaste rectangle, dont deux côtés ont vue, à l'ouest et au nord, sur le jardin du Luxembourg, le troisième, au sud, sur le jardin de l'École des mines et le quatrième, à l'est, sur une large cour intérieure, qui le sépare du bâtiment de l'administration de l'École.

Il se compose d'un soubassement, de deux étages et de combles.

Dans le soubassement se trouvent des magasins pour la verrerie, la porcelaine, les produits chimiques, etc., des salles destinées à la préparation des réactifs et de l'eau distillée, des laboratoires pour les professeurs de minéralogie et de métallurgie; enfin, des magasins et des ateliers de menuiserie, de serrurerie et de peinture pour l'entretien des bâtiments et du matériel de l'École.

Le rez-de-chaussée comprend tous les laboratoires des élèves, celui du préparateur de chimie et les pièces destinées au bureau d'essai. Il est représenté

par le dessin ci-joint (pl. VII); nous reviendrons tout à l'heure sur ses dispositions.

O y accède par deux escaliers en pierre, W, X, situés à l'extrémité de galeries vitrées, de part et d'autre de la cour d'entrée, tandis que deux escaliers intérieurs, Y, Z, symétriquement placés au milieu des bâtiments, servent aux communications entre les étages, du soubassement aux combles.

Le premier étage renferme, à l'ouest et au nord, les laboratoires et cabinets des professeurs de docimasie, de chimie générale, de métallurgie, de minéralogie et en outre un laboratoire mis à la disposition des ingénieurs des mines, qui ne sont pas professeurs à l'École. A l'est, se trouvent les salles de dessin des élèves; au sud, les collections de physique et de chimie, la bibliothèque et une salle destinée aux expériences de spectroscopie, de photographie, etc.

Le second étage est occupé par les logements du préparateur de chimie et du premier garçon des laboratoires, par des magasins, des salles de dessin destinées aux élèves des cours préparatoires, enfin par les bureaux de l'architecte de l'École.

Revenons maintenant à la distribution du rez-de-chaussée, figurée sur la planche VII.

Au centre des bâtiments est une cour rectangulaire, dont le sol est en béton et qui s. couverte d'une toiture vitrée, en forme de lanterne pyramidale, portée par des colonnes de fonte et une charpente en fer. Sur les longs côtés de cette cour s'ouvrent huit laboratoires parquetés, tous semblables entre eux (A, B, C, D, E, F, G, H), et deux salles réservées, l'une (I) à l'emploi du gaz pour certaines opérations, l'autre (J) au soufflage du verre; en K est un réservoir d'eau alimenté par les grands réservoirs du Panthéon; un second réservoir situé audessus de la pièce N' permet de fournir l'eau aux laboratoires du premier étage.

Chacun des huit laboratoires d'élèves renferme quatre places, en sorte que trente-deux élèves peuvent travailler simultanément sans se gêner les uns les autres. Ces laboratoires sont allongés et éclairés à leurs deux extrémités par de très larges et hautes baies vitrées, prenant jour au dehors et sur la cour couverte.

Sur l'une des longues faces de la pièce on voit quatre tables fixes en chêne, avec des meubles à tiroirs, des étagères et, au milieu, le casier à réactifs. Le côté opposé est occupé par le bain de sable, surmonté d'un séchoir à air chaud, par le four à moufle et un four pour l'évaporation des acides, enfin par la paillasse en briques portant trois fourneaux de calcination de dimensions différentes. Un tuyau horizontal, avec des ajutages à robinets, amène le gaz le long de la paillasse; des tubes de caoutchouc peuvent le conduire à des fourneaux portatifs, dont se servent les élèves; mais il leur est recommandé d'employer le plus souvent possible le charbon ou le coke, parce que, une fois sortis de l'École, ils peuvent être appelés à travailler dans des laboratoires d'usines, où ils n'auront le plus souvent à leur disposition que les combustibles industriels.

La cour couverte des laboratoires ne contenait d'abord qu'une vaste paillasse en briques, destinée à servir aux expériences qui devaient dégager beaucoup de gaz odorants. Mais l'aérage de la cour était insuffisant pour évacuer rapidement ces gaz. On a cherché à remédier à cet inconvénient par la construction de huit

cages vitrées (*i*) dans lesquelles se font les dégagements de chlore, d'hydrogène sulfuré, etc. On évite ainsi la diffusion de ces gaz dans l'atmosphère. Ils sont aspirés par les foyers de quatre bains de sable supplémentaires (*b*), dont les fumées vont se réunir, par des rampants inclinés, dans une cheminée centrale en tôle de cuivre (*m*). Des tuyaux et des robinets à gaz donnent toute facilité pour chauffer les appareils à l'intérieur des cages vitrées. Les parois de ces cages sont, comme celles des bains de sable, formées de plaques de lave émaillées, inaltérables et d'un nettoyage facile. De grandes tables de chêne, dont quelques-unes recouvertes de plaques d'ardoise, sont disposées dans la cour, de manière à permettre de monter des appareils volumineux, sans encombrer les paillasses des laboratoires.

Deux larges corridors donnent accès d'une part à la cour et de l'autre aux pièces dont il me reste à parler.

On trouve successivement à gauche : un laboratoire et un cabinet pour le préparateur de chimie (L, M); puis une salle de dépôt, où les garçons entretiennent un approvisionnement de verrerie, de porcelaine et de réactifs usuels pour la consommation journalière des élèves ; plus loin, une salle pour la préparation des cours de chimie (O) et un amphithéâtre (P) où se font tous les cours de l'année préparatoire.

Sur la façade opposée est située la forge (Q) ou, pour mieux dire, la salle destinée aux essais des minerais de fer par la voie sèche, avec un four à vent à tirage très énergique, un grand four à moufle et une paillasse, où se trouve installée une trompe soufflante.

On voit ensuite deux petites pièces (R, S), qui servent de vestiaire pour les professeurs et dont les murs sont garnis de meubles à tiroirs, affectés à la collection méthodique des échantillons qui ont été examinés au bureau d'essai.

Enfin, près de la porte d'entrée, se trouvent deux laboratoires (T, U), où travaillent les chimistes du bureau d'essai, et un cabinet (V), où sont rangés dans des armoires les balances de précision, les échantillons non encore analysés et les registres sur lesquels on inscrit l'origine de tous les échantillons admis au laboratoire et tous les résultats d'analyses.

HISTORIQUE

Pour compléter cette notice sur les laboratoires de l'École des mines, je ferai connaître leur histoire, qui n'a pas été écrite jusqu'ici.

L'École des mines fut instituée par un arrêt du conseil d'État du roi du 19 mars 1783; elle avait son siège à l'Hôtel des Monnaies de Paris. Deux professeurs y furent attachés, l'un pour la chimie, la docimasie et la minéralogie, l'autre pour la physique, la géométrie souterraine, l'hydraulique et l'exploitation proprement dite. Ces deux professeurs furent Sage et Duhamel.

Fermée en 1790, l'École fut réorganisée en 1794, par arrêté du Comité de Salut public du 13 messidor an II, dans l'hôtel Monchy, situé rue de l'Université et occupé aujourd'hui par le Dépôt de la Guerre. Quatre cours publics et gratuits y étaient ouverts : « le premier ayant pour objet la docimasie ou l'essai des

mines,... le deuxième la minéralogie et la géographie physique,... le troisième l'extraction des mines,... le quatrième la métallurgie ou le traitement des substances minérales en grand... » Il y eut aussi des cours publics de mathématiques, de physique et de stéréotomie.

Ce fut Vauquelin qui fut chargé du cours de docimasie; il eut pour collègues à l'École des mines Haüy, Brongniart, Hassenfratz, Duhamel, Brochant de Villiers.... Il cessa de professer en 1801 et fut remplacé par l'un de ses élèves, Collet-Descotils.

Mais, vers la même époque, un arrêté des consuls, en date du 12 février 1802 (28 pluviôse an X), décida que l'École des mines de Paris serait remplacée par deux Écoles pratiques, l'une à Pesey (département du Mont-Blanc) pour l'exploitation des mines de plomb, cuivre, argent et des sources salées, — l'autre à Geislautern (département de la Sarre) pour le traitement des mines de fer et l'exploitation de la houille. Cette seconde école ne fut point ouverte; celle de Pesey fonctionna jusqu'en 1815. On avait heureusement conservé à Paris, dans l'hôtel Mouchy, la belle collection de minéraux, que l'on y avait établie en l'an III, et le laboratoire de chimie, où vinrent travailler Berthier et Guényveau.

Après la Restauration, la France ayant perdu, avec les conquêtes de la République, l'École pratique de Pesey et celle qui s'organisait à Geislautern, le gouvernement jugea urgent de rétablir l'enseignement de l'art des mines. Une ordonnance royale du 2 août 1816 créa d'abord une École de mineurs à Saint-Étienne (Loire); une autre ordonnance du 5 décembre 1816 rétablit à Paris l'École des mines, où furent nommés professeurs Hassenfratz, Baillet, Brochant et Berthier; ce dernier succédait à Descotils, mort en mai 1816.

Réinstallée dans son ancien local de la rue de l'Université, l'École des mines y demeura, assez à l'étroit, jusqu'en 1837. A cette époque, l'acquisition de l'hôtel Vendôme, situé rue d'Enfer, permit d'y transférer les collections et les laboratoires et de leur donner les développements successifs, qui les ont amenés peu à peu à leur état actuel.

Berthier resta professeur de docimasie et directeur actif des travaux de chimie jusqu'en 1838; il garda ensuite le titre de professeur et de chef des laboratoires, avec l'aide d'un adjoint, qui fut Victor Regnault, jusqu'en 1841, et, après lui, Ebelmen, jusqu'en 1845.

A la retraite de Berthier, Ebelmen devint professeur titulaire. Rivot lui fut adjoint pour la direction pratique du travail des élèves et fut en même temps chargé de la direction du bureau d'essai pour les substances minérales, qui venait d'être créé (1845).

Mais, peu d'années après, Ebelmen était enlevé à la science par une mort prématurée (1852) et Rivot demeurait investi des doubles fonctions de professeur de docimasie et de directeur des travaux chimiques des élèves et du bureau d'essai, fonctions très intéressantes sans doute et bien faites assurément pour exercer le professeur à résoudre les difficultés pratiques de l'analyse, mais aussi fonctions très fatigantes à cause du travail incessant qu'elles réclament et de la responsabilité morale, dont se trouve chargé le directeur des essais.

Grâce à une grande puissance de travail, Rivot put suffire à la tâche pendant dix-sept ans. Mais il succomba en 1869, encore dans la force de l'âge, laissant

pour successeur M. Moissenet, qui le secondait, depuis treize ans déjà, comme professeur de chimie générale et adjoint au service du bureau d'essai.

Chargé de ces mêmes fonctions en 1868, je devins à mon tour, en 1876, directeur des laboratoires et du bureau d'essai et professeur de docimasie, lorsque M. Moissenet se retira, ne jugeant pas que sa santé lui permît de conserver plus longtemps un service aussi attachant.

Pendant la direction de Rivot, les laboratoires de l'École des mines éprouvèrent une transformation complète. L'augmentation graduelle du nombre des élèves et l'importance croissante du bureau d'essai faisaient songer depuis longtemps à créer de nouveaux laboratoires, lorsqu'une solution plus radicale vint s'imposer. C'était en 1861 ; le percement du boulevard Saint-Michel allait détruire, avec l'ancienne rue d'Enfer, les deux ailes que l'on avait ajoutées à l'hôtel Vendôme et où avaient été établis nos laboratoires et nos salles de dessin. (J'étais à ce moment élève de l'École des mines.) Il fallut songer à une reconstruction complète.

C'est alors que, mettant à profit les études comparatives qu'il avait faites des laboratoires de l'Allemagne, de l'Angleterre et des États-Unis, Rivot, d'accord avec M. l'architecte Vallez, fit adopter le plan général et les dispositions de détail du nouveau bâtiment des laboratoires. La construction en fut terminée en 1866.

Depuis cette époque, on y a introduit quelques améliorations.

En 1878, conformément aux projets étudiés par MM. Moissenet et Vallez, on a construit dans la cour centrale les bains de sable et les cages vitrées, dont j'ai parlé plus haut, afin d'éviter le mélange des gaz ou vapeurs nuisibles avec l'atmosphère que respirent les élèves.

En 1880 et 1881 se sont décidés et exécutés de nouveaux aménagements, qui ont eu pour résultat de grouper dans les étages supérieurs du bâtiment des laboratoires toutes les salles de dessin des élèves et de transférer dans le même bâtiment les laboratoires de minéralogie, mais dont le but principal a été de rendre disponible, dans le corps principal de l'ancien hôtel Vendôme, un espace assez vaste pour le développement à prévoir des collections déjà si riches de minéralogie, de géologie et de paléontologie.

Les travaux scientifiques sortis des laboratoires de l'École des mines ont pour caractère commun d'avoir été moins des études de chimie pure que des applications de la chimie aux sciences ou aux arts, qui touchent aux substances minérales. Ce sont tantôt des découvertes ou des perfectionnements de méthodes d'analyse, tantôt des recherches ayant pour objet d'éclairer certaines questions de minéralogie ou de géologie, d'agriculture, de métallurgie, etc.

Vauquelin a marqué sa place dans la science, non seulement par la découverte du chrome et de la glucine, mais aussi par des analyses nombreuses et d'une exactitude remarquable pour l'époque ; ses travaux chimiques ont rendu de grands services à la médecine, à l'économie domestique et aux arts industriels.

Descotils a marché dans la même voie et a surtout travaillé au progrès des industries chimiques.

Ses successeurs furent tous des ingénieurs appartenant au corps des mines, et leur marque originelle, pour ainsi dire, se retrouve dans toutes leurs œuvres.

Berthier, pendant sa longue carrière scientifique, a rendu les plus signalés services tant à la minéralogie et à la docimasie qu'à l'agriculture et à la métallurgie ; il a fait connaître la véritable constitution de beaucoup de minéraux et surtout de minerais utiles ; il a consigné dans son excellent *Traité des essais par la voie sèche*, les nombreuses observations qu'il avait faites et les procédés d'essai qu'il avait employés ; citons, parmi eux, la méthode simple, qui a gardé son nom, pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles. Il a éveillé l'attention sur le rôle important des phosphates et leur diffusion dans la nature. En comparant la composition de différents sols et celle des cendres d'un grand nombre de plantes et de graines, dont il avait fait l'analyse, il a inauguré un genre de recherches, qui devait plus tard conduire aux résultats les plus importants pour l'agriculture. Ses essais sur les silicates, ses analyses de produits d'usines en même temps que sa parfaite connaissance des conditions pratiques de la métallurgie, le conduisirent à des vues nouvelles et remarquablement exactes sur les réactions qui se passent à l'intérieur des fourneaux, sur le traitement à faire subir aux minerais de fer chargés de soufre ou de phosphore, sur l'utilisation possible des flammes des hauts fourneaux, etc. On peut dire que, sur ces divers points, il a ouvert la voie, dans laquelle la métallurgie s'est engagée depuis.

Victor Regnault n'a passé que peu d'années au laboratoire de l'École des mines ; il y a marqué sa place par des analyses rigoureuses de divers combustibles, anthracites, houilles, lignites, tourbes et bois, par ses recherches relatives à l'action de l'eau sur les métaux, par ses travaux devenus classiques sur la substitution progressive du chlore à l'hydrogène dans les hydrocarbures. Une brillante place lui était assurément réservée parmi les chimistes, si la suite de sa carrière n'avait été absorbée par les travaux de précision, qui l'ont placé au rang des premiers physiciens.

Ebelmen a été, sur plusieurs points, le continuateur de Berthier ; mais il a trouvé, pour toutes les études qu'il a abordées, des voies nouvelles et originales. Appliquant l'analyse chimique aux produits gazeux de la combustion, il parvint à établir sur des bases certaines la théorie de la carbonisation du bois en meules, celle de la réduction des minerais de fer à l'intérieur des hauts-fourneaux, celle de l'affinage de la fonte ; il démontra l'avantage que devait procurer l'emploi, non seulement des produits gazeux des hauts fourneaux, mais aussi des gaz obtenus par la transformation des combustibles solides, et, comme consécration de la théorie, il conçut un premier type des appareils que l'on a appelés *générateurs de gaz* et qui, perfectionnés depuis, sont devenus un si puissant moyen de progrès dans l'industrie.

Le génie inventif d'Ebelmen se révéla encore dans deux autres séries de recherches. Il fixa par de nombreuses analyses le mode d'altération qu'éprouvent les roches sous l'influence des agents atmosphériques. Il imagina, d'autre part une méthode pour la production artificielle, à l'état cristallisé, des minéraux infu-

sibles, tels que nos principales pierres gemmes ; c'était le premier pas dans un domaine où la science a fait, après Ebelmen, de remarquables conquêtes et où les savants français tiennent incontestablement la première place.

Rivot s'est à la fois signalé comme chimiste, comme métallurgiste et comme ingénieur. Il a fait de nombreux voyages et publié des études sur les gîtes métallifères, la préparation mécanique des minerais et leur traitement ; il a dirigé lui-même l'exploitation des filons de Vialas (Lozère), découvert leur prolongement dans le Rouergue et laissé sur ces mines une monographie des plus remarquables. Il a écrit sur la métallurgie du cuivre, du plomb et de l'argent deux volumes pleins d'enseignements, où il examine en détail les principales méthodes de traitement des minerais et en fait connaître les avantages et les défauts, sans manquer de tenir compte des circonstances particulières où elles sont employées. Il a proposé lui-même pour les minerais d'or et d'argent de l'Amérique, de composition très complexe et rebelles aux procédés antérieurement essayés, une méthode nouvelle de traitement, dont sa mort est malheureusement venue interrompre la mise en pratique industrielle.

Rivot a introduit dans l'analyse chimique un assez grand nombre de procédés nouveaux de séparation et de dosage. Beaucoup d'autres, précédemment suivis, ont été par lui plus ou moins modifiés. Il a donné, dans son grand traité de *Docimasie*, l'ensemble des résultats auxquels il était parvenu, en utilisant les exemples si nombreux et si variés que lui fournissait l'analyse des échantillons présentés au bureau d'essai. Les méthodes qu'il a adoptées ne sont pas toujours les plus rapides, mais sont ordinairement assez simples ; elles n'exigent l'emploi, ni de tours de main personnels, ni de dispositions spéciales d'appareils, et peuvent être appliquées dans tous les laboratoires d'ingénieurs. D'ailleurs Rivot, dans son ouvrage, a pris soin de discuter de près chacune d'elles et de mettre en garde contre les causes d'erreur qu'elle comporte. On lui a même quelquefois reproché d'avoir poussé trop loin la sévérité de ses appréciations et d'avoir, par là, inspiré aux jeunes gens une défiance excessive à l'égard de l'analyse chimique. Mais, en réalité, il ne cherchait qu'à leur bien montrer à quel prix s'obtient l'exactitude des résultats.

Je ne poursuivrai pas plus loin cette revue historique des travaux des principaux ingénieurs qui ont dirigé les laboratoires de l'École des mines, ne voulant point parler de l'œuvre des successeurs vivants de Rivot. Ce qui précède suffira, je pense, à montrer l'exactitude de ce que j'ai dit au début sur le caractère particulier de ces travaux. L'instruction puisée à l'École, le commerce fréquent des autres ingénieurs plus ou moins directement attachés à l'industrie, la préoccupation de se rendre utiles aux sciences et aux arts qu'ils voient cultiver autour d'eux, tout les conduit à donner un but pratique à leurs études, plutôt qu'à se livrer aux spéculations de la science pure.

LES LABORATOIRES DE CHIMIE

DE

L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PAR M. E. JUNGFLEISCH

---

1. *Enseignement pratique de la chimie à l'École de pharmacie.* — L'enseignement pratique de la chimie n'existait pas au commencement du siècle à l'École de pharmacie de Paris. L'organisation que cette école venait de recevoir de la loi de germinal an XI (1803), ne comportait qu'un enseignement théorique. Une semblable lacune n'est pas sans causer tout d'abord quelque étonnement lorsqu'il s'agit d'une institution à la tête de laquelle se trouvait placé un expérimentateur tel que Vauquelin; toutefois elle trouve son explication dans cette opinion admise alors que le stage des étudiants dans les officines était suffisant pour leur instruction pratique; on se proposait donc surtout de développer par des cours leurs connaissances théoriques. Un petit nombre d'élèves prenait part, il est vrai, aux travaux faits dans les laboratoires des professeurs et surtout aidait à la préparation des cours, mais c'était là une exception; bien peu pouvaient jouir de la faveur enviée d'assister dans leurs recherches des maîtres tels que Pelletier, Sérullas ou Robiquet. D'ailleurs les développements plus que modestes des bâtiments n'auraient pas permis de faire davantage. En dehors de la préparation des cours, il n'existait qu'un seul laboratoire réservé aux examens pratiques.

Pendant les dernières années de Vauquelin, la nécessité d'adjoindre des manipulations à l'enseignement théorique étant généralement reconnue, des dispositions furent prises dans ce but. Quelque temps après la mort de cet illustre chimiste, le 25 mai 1831, Laugier, qui venait de lui succéder comme directeur, procédait solennellement à l'ouverture de l'École pratique et traçait un excellent programme à ses travaux. Les bâtiments avaient été agrandis et un local disposé pour les manipulations des élèves. Toutefois, ce local était encore bien exigu; tellement, que les quarante places qui s'y trouvaient,

durent être mises au concours chaque année : une de ces places fut, en quelque sorte, la récompense réservée aux étudiants les plus instruits. D'ailleurs, le cours pratique qui était confié à Gaultier de Claubry, ne comportait que les opérations les plus indispensables de la chimie et de la toxicologie

Malgré les doléances du corps enseignant, cette organisation fort insuffisante subsista longtemps : l'École de pharmacie, jusqu'alors établissement indépendant, ayant été appelée à faire partie de l'Université, l'esprit de réforme s'était porté dans une autre direction, et surtout, les ressources accumulées par l'ancienne institution privée aussi bien que celles fournies chaque jour par la nouvelle institution publique, disparaissaient dans la caisse de l'État, qui n'en rendait qu'une bien minime fraction. De plus, des laboratoires susceptibles de contenir simultanément quarante personnes, n'existaient alors nulle part ailleurs, et cette considération servait de réponse à tout ce que demandaient les professeurs.

C'est seulement en 1855 que, sous l'impulsion de M. Bussy, les travaux pratiques reçurent un plus grand développement : tous les élèves inscrits à l'École furent appelés à y participer. Le progrès était, on le voit, capital ; en réalité, il équivalait pour l'immense majorité des jeunes pharmaciens à la création des manipulations de chimie. La reproduction des principales expériences d'un cours de chimie et la préparation, sur une échelle suffisante, des produits chimiques les plus employés, constituaient la majeure partie du programme ; celui-ci comprenait également des recherches de toxicologie ainsi que l'essai des produits chimiques, des drogues simples, des matières commerciales les plus usitées dans l'alimentation et dans les arts, etc.

Au même moment furent instituées des manipulations de physique, bien propres à donner aux étudiants, en même temps que certaines connaissances indispensables, des habitudes de précision et d'exactitude très nécessaires à ceux qui veulent cultiver la chimie. Organisées par E. Robiquet et par M. J. Regnauld, elles prirent vers 1861, sous la direction de Buignet, un développement bien justifié par l'intérêt que les élèves y apportaient.

Jusqu'à ces dernières années cependant, les séances de manipulation de chimie restèrent peu nombreuses, et, faute d'espace, plusieurs élèves durent travailler simultanément, faisant en commun la plupart des opérations. C'est tout récemment, sous l'active direction de M. Chatin, que cet enseignement pratique a pris la grande importance qu'il possède. Aujourd'hui, tous les élèves, pendant leurs deux premières années d'étude, y consacrent trois après-midi par semaine ; ils travaillent isolément. Si l'on considère que depuis quelque temps le nombre des élèves a toujours dépassé six cents, on comprend le développement énorme que présentent les nouveaux laboratoires construits par M. l'architecte Laisné.

Il est nécessaire d'ajouter que les professeurs de chimie minérale, de chimie organique, de toxicologie, d'analyse chimique, de pharmacie et de minéralogie, MM. Riche, Jungfleisch, Bouis, Prunier, Baudrimont, Bourgoin et G. Bouchardat, pour ne parler que de ceux qui enseignent les sciences chimiques, possèdent chacun un laboratoire particulier, destiné à la préparation des expériences de cours en même temps qu'aux travaux personnels. Des laboratoires

de recherches, dans lesquels quelques élèves peuvent se livrer à certaines investigations et faire les thèses qu'ils présentent à l'École, se trouvent annexés à plusieurs des laboratoires de professeurs.

Nous ferons connaître d'abord la disposition des locaux consacrés aux manipulations ordinaires des élèves; nous décrirons ensuite un laboratoire de professeur auquel se trouve adjoint un laboratoire de recherches; enfin nous dirons quelques mots de l'amphithéâtre de chimie.

2. *Laboratoires des élèves.* — Ces laboratoires, placés sous la direction des professeurs de chimie, ont à leur tête des *chefs de travaux pratiques* de première et de seconde année, ainsi qu'un certain nombre de *surveillants*. Les premiers remplissent les fonctions de sous-directeurs et donnent dans des conférences les renseignements pratiques propres à faciliter les préparations ou les analyses à exécuter. Les seconds ont pour mission d'assurer le service des garçons, de préparer les manipulations, et surtout de donner constamment à chaque élève les conseils nécessaires; c'est dire que leur rôle a une importance véritable: chargés pendant la manipulation de fournir aux étudiants le commentaire des instructions exposées dans la conférence par le chef des travaux, ils doivent être en nombre suffisant et recrutés avec soin parmi les jeunes gens se consacrant spécialement à l'étude de la chimie.

Les laboratoires d'élèves sont réunis dans un vaste bâtiment longitudinal à trois étages, de 132 mètres sur 7^{m},50 (pl. VIII, fig. 1). Ce bâtiment est situé entre le jardin botanique, par lequel arrivent les élèves, et une cour C C C C, dont une partie vitrée D, forme passage de service. Le rez-de-chaussée est occupé par les laboratoires de première année et le premier étage par ceux de deuxième année. Quant au second étage, il est utilisé pour les manipulations de micrographie et de physique.

Chaque étage est partagé en quatre parties égales B B B B, d'abord par trois vestibules et cages d'escalier A A A, puis par deux pavillons F F, contenant les magasins ainsi que les locaux réservés aux chefs de travaux et aux surveillants. Tous les laboratoires B communiquent ainsi, par une de leurs extrémités, avec un vestibule A, et par l'autre, avec l'une des pièces F. Ces dernières se trouvent donc placées de telle manière qu'on y aperçoit aisément tout ce qui se passe dans les deux laboratoires voisins. Les chefs de travaux et les surveillants, qui doivent périodiquement passer auprès de chaque élève et l'aider au besoin de leurs avis, se tiennent de plus dans les pièces F, à la disposition de ceux qui peuvent réclamer leur assistance; ces pièces, en dehors des heures consacrées aux élèves, leur servent de laboratoires. Elles sont munies de paillasses *p p*, avec hottes, eau, gaz, départs d'eau, trompes, etc. Elles ont encore un autre usage: dans l'une des portes vitrées donnant de chaque côté sur les salles où travaillent les élèves, on a ménagé un guichet *g*, par lequel un garçon fait la distribution de la verrerie et des produits chimiques. Pour faciliter ce service important, chaque salle F communique de plain pied avec la pièce G, qui sert simultanément de laverie et de magasin de verrerie, et par l'escalier de service *e*, avec une réserve de produits chimiques située au-dessus de G et du passage D, la hauteur de l'étage ayant été coupée en deux par un plancher dans le pavillon F G.

Les vastes sous-sols de l'École fournissent encore des magasins dans lesquels s'accumulent les produits et la verrerie, les locaux dont il vient d'être parlé, ne contenant que ce qui est nécessaire à la consommation journalière. Dans les mêmes sous-sols se trouvent aussi les calorifères et un appareil susceptible de fournir d'eau distillée tous les laboratoires de l'École.

3. *Laboratoires de première année.* — Les laboratoires de première année étant tous semblables, il nous suffira de parler de l'un d'eux (pl. VIII, fig. 2).

Ces laboratoires sont organisés en vue d'exercer les élèves à la préparation des produits minéraux et organiques, ainsi qu'à l'analyse qualitative. Le programme des manipulations qu'on y exécute comprend, en effet, la préparation de plus de 200 substances choisies parmi les plus intéressantes, soit parce qu'elles rappellent une théorie importante, soit parce qu'elles sont l'objet d'applications pharmaceutiques ou industrielles. De plus, à toutes les séances, les élèves doivent donner le résultat de l'analyse qualitative d'un sel métallique ou de plusieurs sels métalliques mélangés, la difficulté des problèmes qui leur sont ainsi posés étant graduée avec soin, de manière à les conduire peu à peu à la reconnaissance de mélanges complexes et offrant une réelle difficulté.

La pièce B, éclairée des deux côtés, présente au-dessous des fenêtres deux paillasses longitudinales *p p*, surmontées de hottes ventilées artificiellement au moyen de brûleurs à gaz. Ces hottes sont disposées de telle manière qu'elles recouvrent partiellement les fenêtres ; ces dernières sont, à cet effet, divisées dans leur hauteur par une partie fixe sur laquelle la hotte vient s'adapter : si les dimensions sont convenables, la portion inférieure de la fenêtre éclaire la paillasse, tandis que la portion supérieure éclaire l'intérieur de la pièce. Les paillasses sont divisées en autant de places qu'il est nécessaire, et ces places sont séparées de deux en deux par des cuvettes en poterie émaillée *d*, servant de départ d'eau, insérées dans le carrelage et surmontées de deux robinets à eau, avec amorces pour tube de caoutchouc. Chaque élève a donc l'eau à sa disposition sur l'un des côtés de sa place. Une rampe à gaz portant des robinets avec amorces pour tubes de caoutchouc, est adossée au mur et s'étend sur toute la longueur de la paillasse. Les manipulations peuvent se faire soit au gaz, soit au charbon de bois dont on a voulu ne pas rejeter absolument l'usage. Les fourneaux lourds employés pour les préparations, détériorant assez rapidement la faïence, les paillasses ont été recouvertes de carreaux de grès blanc, assez fortement vitrifiés, très durs, résistant au feu et analogues comme apparence au biscuit de porcelaine.

Au milieu du laboratoire sont des tables à étagères, *a ;* elles servent aux opérations qui ne nécessitent pas l'emploi du feu et recouvrent les armoires réservées aux élèves.

4. *Laboratoires de deuxième année.* — Ils diffèrent un peu des laboratoires de première année ; ils sont disposés plus spécialement pour l'analyse qualitative et quantitative (pl. VIII, fig. 3).

Le programme des manipulations de deuxième année comprenait autrefois

la série des analyses qui se présentent le plus fréquemment aux pharmaciens: il avait pour but à peu près exclusif de faire passer en revue le plus grand nombre possible de problèmes de ce genre. Actuellement, il correspond plutôt à un cours complet d'analyse: on se propose bien moins de faire connaître aux élèves tel ou tel cas spécial, d'une importance plus ou moins grande, que de les mettre en état de pratiquer les procédés généraux, volumétriques ou pondéraux, qui permettent de résoudre à peu près indistinctement toutes les questions d'analyse. Bien évidemment, les exemples sont toujours choisis parmi les plus usités en pharmacie, en toxicologie ou en industrie; mais, comme il s'agit de former autant que possible des analystes, on donne le pas aux méthodes générales sur les méthodes particulières. Si ces dernières sont parfois plus rapides, elles présentent toujours moins de ressources et peuvent même, en face des modifications incessantes de l'industrie, devenir l'origine d'erreurs nombreuses.

Quoique l'analyse qualitative des matières minérales ait déjà été enseignée en première année, les élèves y sont encore exercés en deuxième année. On y joint l'analyse qualitative des matières organiques les plus répandues.

Les paillasses sont disposées à peu près comme il a été dit ci-dessus, mais elles sont carrelées en faïence; de plus, elles sont pourvues de cages à tirage, *k*, dans lesquelles se font les calcinations, évaporations, etc., susceptibles de verser dans l'atmosphère du laboratoire des vapeurs abondantes que les hottes ordinaires seraient impuissantes à enlever. Les tables, dédoublées dans le sens de leur longueur, laissent un passage central; elles sont munies d'étagères fermées contenant les réactifs usuels. A l'extrémité de la pièce, des étuves *i*, réunies en nombre égal à celui des places de la salle et chauffées automatiquement à 100 degrés dans un même bain, se trouvent fixées au mur.

Enfin, sur les vestibules A ont été prises des salles H, qui communiquent ainsi des deux côtés avec un laboratoire et dans lesquelles sont disposées les balances d'analyse; chaque instrument est affecté à l'usage d'un groupe d'élèves déterminé.

5. *Laboratoire de chimie organique.* — Comme exemple de laboratoire de professeur auquel se trouve annexé un laboratoire de recherches, nous choisirons l'un de ceux qui ont reçu le plus de développement, celui qui dépend de la chaire de chimie organique (pl. IX, fig. 1, 2 et 3). Sa construction a été commencée suivant les indications de M. Berthelot, mon maître et mon prédécesseur dans cette chaire.

Il occupe un petit bâtiment à deux étages de 22 mètres sur 7^{m},50. Le rez-de-chaussée est occupé par les services généraux, le premier étage par le laboratoire des élèves et des préparateurs, le second étage par le laboratoire particulier du professeur et par les collections de produits chimiques ou d'instruments. On accède à chaque étage et au rez-de-chaussée par un des grands escaliers E de l'École, mais pour la commodité du service, un petit escalier E', suivant l'axe duquel se meut un monte-charge *m*, a été placé dans l'intérieur du bâtiment.

Au *rez-de-chaussée* (pl. IX, fig. 1) l'entrée principale se trouve dans le vesti-

bule A, qui communique avec l'escalier E' et avec une laverie G. La petite entrée A', située de l'autre côté de l'escalier intérieur donne passage sur une cour, entourée par plusieurs laboratoires de professeurs et dans laquelle une paillasse, munie d'eau et de gaz, a été disposée sous un vitrage pour certaines opérations en plein air. La même entrée contient en *z* un système de trompes pour le service du second étage dans lequel, par suite de l'altitude de l'établissement, l'eau n'arrive qu'avec une pression parfois insuffisante au fonctionnement régulier de ces instruments.

La pièce C est destinée aux analyses organiques; elle contient deux paillasses *p p*, avec eau, gaz et départ d'eau, séparées par une cuvette *f* basse et étanche, au-dessus de laquelle les gazomètres à oxygène se trouvent supportés par une grille métallique. Cette disposition rend facile l'usage des gazomètres; ceux-ci sont d'ailleurs alimentés d'eau par un réservoir à niveau constant fixé au mur.

La pièce centrale S renferme un certain nombre d'ustensiles d'usage commun. Elle contient, sur le côté gauche, une série d'appareils exigeant l'emploi du gaz sous pression réglée: les bains d'huile *l l*, les blocs à chauffer les tubes *n n*, etc. On y trouve également une paillasse *p*, destinée à certaines préparations faites sur une grande échelle et pour lesquelles on se sert de vases de grandes dimensions, de presses, etc. A droite, est une petite chaudière *o*, fournissant de la vapeur aux étages supérieurs; par une disposition spéciale, cette chaudière peut être chauffée soit au coke, soit au gaz, ou bien mise en pression au moyen du coke et maintenue sous pression régulière par le gaz fonctionnant d'une manière automatique. Dans le voisinage est un alambic *q*, puis un fourneau à vent *r*, et une grande étuve à gaz *u*. Des presses sont fixées en *s* et un petit filtre-presse en *y*, adossé à une table centrale *t*.

Quelques outils indispensables, un établi, un étau, etc., prennent place dans la chambre T, où se trouvent encore une chaudière autoclave, un four Perrot, etc. On peut également, au moyen d'un courant de vapeur, traversant le mur et venant de la chaudière *o*, y distiller à l'abri du feu les substances inflammables qui ne peuvent être maniées sans danger dans les laboratoires où se trouvent des foyers en combustion.

Quant à la pièce du fond N, elle sert de réserve pour les produits chimiques. On y conserve dans des armoires les appareils qui doivent rester tout préparés pour le cours.

Le *premier étage* (pl. IX, fig. 2), est divisé en cinq pièces. Une petite salle H, située un peu à l'écart des autres et hors d'atteinte des vapeurs des laboratoires, contient les balances de précision. Une armoire permet d'y resserrer les livres formant la petite bibliothèque du laboratoire. Le vestibule A sert de vestiaire pour les élèves; il communique avec les deux escaliers et donne entrée dans le laboratoire des préparateurs F. Ce dernier, dans lequel deux personnes peuvent travailler à l'aise, est pourvu d'une paillasse *p*, recouverte de faïence, avec eau, départ d'eau, gaz et trompes; d'une cage à tirage *k*; d'une table à deux places *a*, munie d'armoires en dessous et portant étagères, eau, départ d'eau, gaz et trompes; d'une cuve à mercure *w*; d'armoires *v*, etc.

Enfin les deux pièces B B sont disposées d'une façon analogue; elles peuvent

donner place dans de bonnes conditions à huit chimistes s'occupant de recherches diverses. Les quatre places de chacune d'elles sont organisées de la même manière que celles de la salle des préparateurs F; les paillasses occupent les parois des murs intérieurs et sont séparées en deux parties égales par une cage vitrée, à manteau mobile, *k*, dans laquelle on peut provoquer un tirage très énergique et faire les opérations susceptibles de produire des vapeurs incommodes. Le départ d'eau sur ces paillasses s'effectue par de petits orifices analogues à une bonde d'évier, placés au niveau de la faïence et fermés par des bouchons plats qui ne forment pas saillie; les tubes de caoutchouc amenant l'eau à écouler, s'engagent et se maintiennent facilement dans ces ouvertures qui occupent d'ailleurs un fort petit espace. Une rampe à gaz et une rampe à eau parcourent toute la longueur des paillasses.

Les tables centrales *a* sont couvertes de faïence et adossées l'une à l'autre; elles portent à leurs extrémités des cuvettes en grès émaillé *d*, par lesquelles se fait le départ d'eau, et au-dessus desquelles se trouvent placés les trompes et les robinets d'arrivée d'eau. Ces cuvettes reçoivent également ce qui peut s'écouler des flacons à eau distillée, lesquels reposent sur les extrémités des étagères.

Au-dessous des fenêtres sont des tables superposées à des armoires. Des lampes d'émailleur, des collections de réactifs, des casiers contenant la verrerie et les produits les plus employés, etc., garnissent les murailles.

Ajoutons que quatre fenêtres éclairent latéralement et des deux côtés les opérateurs.

Le *second étage* (pl. IX, fig. 3) comprend une antichambre-vestiaire M; une petite pièce D, pouvant être rendue obscure par des volets pleins et disposée pour les observations au polarimètre ou au spectroscope, pour la photographie, etc.; une salle I, dans laquelle sont conservés les instruments et où se font les déterminations physiques; une petite chambre à combustion C, qui contient en même temps un bain d'huile *l* et un bloc à tubes *n*; le laboratoire du professeur R, organisé à peu près comme un des laboratoires de l'étage inférieur; enfin une salle L, garnie de vitrines *v*, dans lesquelles se trouve rangée une collection de produits chimiques. Cette dernière pièce contient en même temps un bureau *t* et des balances de précision pour le professeur.

Les combles servent de magasin de verrerie.

6. *Amphithéâtre de chimie.* — Dans tous les cours de sciences expérimentales et en particulier dans les cours de chimie, il est indispensable de mettre sous les yeux des auditeurs les objets ou les faits dont parle le professeur. Cette nécessité transforme un amphithéâtre destiné à des cours de chimie en un véritable laboratoire. C'est à ce titre que nous croyons devoir ajouter ici quelques mots relatifs à celui de l'École de pharmacie.

L'ensemble de ce laboratoire spécial est constitué par la table à expériences auprès de laquelle se tient le professeur et par la partie de l'amphithéâtre située derrière cette table. Le tout a dû être disposé, non pas comme les locaux dont il a été question plus haut, dans des conditions favorables au travail, mais dans le but de rendre les expériences les plus diverses facilement visibles par un

auditoire nombreux. Il faut en outre que le public soit maintenu à l'abri des accidents et des vapeurs incommodes. Devant ces deux conditions s'effacent toutes les autres.

La table à laquelle a été donnée une légère courbure s'accordant avec celle des gradins inférieurs, est recouverte de lave émaillée. A l'une de ses extrémités se trouve la cuve à mercure ; à l'autre, la cuve à eau. Elle dissimule toute une série d'appareils mettant à la disposition du professeur le gaz d'éclairage, l'eau, l'air comprimé, le vide, un courant électrique, etc.

Le gaz et l'eau sont fournis par deux rampes placées sous la table dont elles parcourent tout le bord postérieur. Des tubes de caoutchouc adaptés aux robinets peuvent aboutir aux appareils disposés en un point quelconque de la table. Pour éviter leur écrasement par compression sur le bord des plaques de lave, ces tubes passent entre celui-ci et une barre métallique fixée parallèlement à la table, un peu en contre-bas, mais à un faible écartement. Des orifices disposés de distance en distance, un peu au-dessous des robinets d'eau et de gaz, sont en relation avec la canalisation d'écoulement des eaux : on peut y engager les tubes de caoutchouc par lesquels s'échappe l'eau dont on veut se débarrasser.

Trois conduits métalliques de petit diamètre courent d'un bout à l'autre de la table, au-dessous des rampes à eau et à gaz, portant de place en place des robinets. Le premier conduit communique avec une trompe faisant le vide, et le deuxième avec une soufflerie ; ces instruments fonctionnant parfois avec bruit, ont été placés hors de l'amphithéâtre, mais les robinets qui les commandent sont à portée de la main des opérateurs. Quant au troisième tube, il permet de diriger sur la table un gaz quelconque venant d'un générateur ou d'un gazomètre placé hors de l'amphithéâtre.

Enfin, deux conducteurs en cuivre de gros diamètre sont fixés dans le voisinage des tubes précédents. Ils portent des bornes convenablement espacées et aboutissent dans le sous-sol où se trouvent les piles et les instruments générateurs d'électricité.

Pour expérimenter avec des gaz ou des vapeurs incommodes, une ouverture circulaire a été pratiquée dans le dessus de la table. Cette ouverture, qui disparaît entre temps sous un disque de lave émaillée pareille à celle qui forme le revêtement, constitue l'orifice inférieur de l'une des cheminées du bâtiment : un brûleur à gaz établissant dans cette cheminée un tirage énergique, il est possible de déverser dans le voisinage de l'ouverture, du chlore, de l'acide chlorhydrique, etc., sans que ceux-ci se répandent dans l'atmosphère et troublent les auditeurs.

La cuve à eau, dont les parois sont formées de glaces transparentes, laisse voir nettement les appareils qu'on y fait fonctionner. L'eau peut en être renouvelée facilement, des robinets étant disposés à cet effet.

Le fond de l'amphithéâtre faisant face au public est percé, en son milieu, d'une large baie qui s'ouvre dans une des pièces servant à la préparation des cours. Des tableaux noirs et des écrans, mobiles verticalement, sont placés à une certaine distance en avant ; ils peuvent masquer la baie, mais en laissant toujours libres des passages latéraux. Un instrument disposé dans la pièce posté-

rieure, permet de projeter sur les écrans et de montrer par transparence les dessins d'appareils industriels, les préparations microscopiques ou l'image de tout autre objet, sans que l'auditoire soit dérangé par les préparatifs nécessaires

De chaque côté des tableaux sont deux paillasses recouvertes de hottes et pourvues d'eau, de gaz, etc. Elles sont entièrement garnies de faïence et peuvent être fortement éclairées par des brûleurs à gaz que dissimule le manteau de la cheminée.

Ajoutons que derrière l'amphithéâtre, attenant à la pièce centrale dont il a été question plus haut et qui est occupée par les appareils à projection, se trouvent deux petits laboratoires servant à la préparation des expériences.

APPAREILS ET USTENSILES

EMPLOYÉS EN CHIMIE

PAR M. TERREIL

Les appareils jouent un grand rôle dans l'étude de la chimie ; souvent la réussite d'une expérience dépend de la bonne disposition donnée à l'appareil.

Les alchimistes et les chimistes n'employaient dans leurs travaux qu'un très petit nombre d'ustensiles de chimie ; en dehors de la cornue, de son récipient et du *pélican*, ils ne faisaient pas usage de ce que nous appelons aujourd'hui les *appareils montés*.

Si on consulte à ce sujet le *Dictionnaire de chimie*, de Macquer, on voit à l'article VAISSEAUX ET USTENSILES que les principaux vaisseaux et ustensiles employés à cette époque dans un laboratoire étaient les suivants :

Alambics de cuivre, de verre, de grès et de terre, avec leurs récipients.

Allonges de verre.

Aludels de terre et de faïence : espèces de pots pouvant s'emboîter les uns dans les autres et former ainsi un tuyau plus ou moins long.

Ballons de verre, ou matras à gros ventre et à col court.

Bouteilles, ou *fioles à médecine*.

Bocaux.

Bain-marie. — *Bain de sable*.

Capsules de verre, de cristal, de porcelaine, de grès et de fer.

Cornues ou *retortes*.

Creusets.

Entonnoirs.

Matras : bouteilles à long col, soit à panse sphérique, soit à panse aplatie, ou *matras à cul plat*, soit à panse en forme d'œuf, ou *œuf philosophique*.

Moufles.

Pélicans, ou alambics de verre d'une seule pièce.

Vaisseaux de rencontre ou *de circulation*, se composant de deux matras, dont l'un, plus petit, sert de bouchon à l'autre, et où les vapeurs se condensent et retombent dans le plus grand.

Vaisseaux sublimatoires ou matras à long col, surmonté d'un chapiteau.

Tutes : espèces de creusets à pattes, à ouverture étroite, le milieu est renflé et a partie intérieure et inférieure est en pointe.

Du temps de Macquer, le tube de verre à gaz ne paraît servir que comme agi-

tateur pour *remuer les liquides corrosifs ;* le tube de verre plein qui nous sert aujourd'hui à cet usage était inconnu, car on lit, à l'article LABORATOIRE du *Dictionnaire* de Macquer que parmi les objets faisant partie d'un laboratoire, le chimiste doit trouver une quantité suffisante de *pailles nettes coupées de longueur, pour remuer les mélanges dans les verres, et pour soutenir les filtres en papier dans les entonnoirs de verre.*

Nous diviserons en trois groupes les appareils et les ustensiles de chimie que nous allons décrire : le premier groupe comprendra les appareils en verre ou en cristal ; le deuxième groupe, les objets en porcelaine, en grès et en terre ; le troisième groupe, les instruments métalliques.

OBJETS EN VERRE OU EN CRISTAL.— On trouve, dans un laboratoire, le verre sous toutes sortes de formes, depuis la simple baguette pleine servant d'agitateur, jusqu'aux appareils les plus compliqués.

Les objets en verre exigent, dans leur emploi, des précautions particulières que nous allons indiquer.

Il faut éviter de tenir par la panse ou par le fond tout vase de verre auquel on veut ajuster un bouchon, car le verre, qui est souvent très mince, se brise dans les mains de l'opérateur : il faut toujours tenir le vase par le goulot qui doit recevoir le bouchon.

Lorsque les instruments en verre doivent être exposés au feu, il est préférable de les choisir en verre vert, qui est plus solide que le verre blanc, et de les prendre surtout en verre mince.

Le verre se brise lorsqu'on le chauffe trop rapidement ; il peut se casser également lorsqu'il est refroidi brusquement. Un courant d'air froid qui frappe le verre chauffé peut le faire casser.

Les objets en verre se brisent quelquefois spontanément lorsqu'ils ont été mal recuits.

On emploie divers procédés pour couper le verre : lorsqu'il s'agit d'un tube à gaz, on y fait, avec une lime trois-quart ou une lame d'acier bien trempé, un trait perpendiculaire à son axe, et on détermine la rupture, en faisant avec les mains un léger effort comme s'il s'agissait de courber le tube ; pour des tubes plus gros, après avoir fait le trait de lime, on y applique une gouttelette de verre fondu à la lampe d'émailleur qui détermine la rupture immédiate ; la goutte de verre fondu peut être remplacée, soit par une pointe de fer rougie au feu, soit par un charbon pointu incandescent, ou mieux par un charbon particulier auquel on donne la forme de crayon et qui est, d'après Gahn, composé comme il suit : 4 grammes de gomme arabique en dissolution dans la quantité d'eau nécessaire pour occuper 95 à 100 centimètres cubes, 16 grammes de gomme adragante avec un peu d'eau bouillante pour que la masse réduite en gelée occupe 125 à 130 centimètres cubes, 8 grammes de stirax calamite en dissolution dans 20 à 25 grammes d'alcool à 0,83, 16 grammes de benjoin en dissolution dans 13 grammes d'alcool à 0,83. On mêle ces corps et on y ajoute 100 à 110 grammes de charbon de bois tendre pulvérisé et passé au tamis de soie. On forme une pâte homogène dans un mortier, puis on la fait sécher, après l'avoir roulée en bâtons de la grosseur d'un fort tuyau de plume.

Ces cylindres de charbon, une fois allumés, continuent à brûler régulièrement et la partie en combustion est toujours en pointe.

En employant ces charbons, on peut conduire une fente dans le verre avec une grande régularité. Lorsque le verre qu'on veut couper ne présente pas de fêlure, on pratique avec la lime un trait qui, par l'application du charbon, produit une fente que l'on conduit alors facilement.

On parvient encore à séparer en deux parties un vase en verre, en entourant celui-ci d'un fil mouillé préalablement d'essence de térébenthine ou d'alcool, et en enflammant ensuite le liquide combustible ; après la combustion, on touche la partie chauffée du verre, avec un corps froid, et le verre se sépare immédiatement en deux.

Lorsqu'un tube de verre a été cassé en deux parties, il présente des arêtes tranchantes qu'il faut émousser ; car, sans cette précaution, il pourrait déchirer les bouchons ou les tubes de caoutchouc dans lesquels on le fait entrer ; le verre dont les arêtes sont vives peut blesser en outre l'opérateur.

On émousse le verre, soit à l'aide d'une lime douce qu'on passe légèrement sur les arêtes des tubes, soit en chauffant le verre jusqu'à ce que les bords tranchants s'arrondissent par un commencement de fusion. Lorsque le verre est épais, il peut arriver que la lime ne morde pas suffisamment ou que le verre se casse sous l'influence de la chaleur, par suite d'inégalité de dilatation dans la masse ; dans ce cas, on use les bords du verre sur un pavé de grès mouillé, en tenant l'objet verticalement et en lui imprimant un mouvement de rotation, jusqu'à ce que le verre soit dépoli sur toute la surface de la cassure.

Objets en porcelaine, en grès et en terre. — Les ustensiles en porcelaine sont moins fragiles que ceux en verre, cependant ils sont peut-être plus impressionnables aux changements de température ; il n'est pas rare de voir un tube, une cornue ou un creuset de porcelaine se casser à la première impression du feu ; le même accident peut se produire lorsque le charbon froid vient toucher la porcelaine déjà chauffée ; il est rare qu'un ustensile de porcelaine ayant été chauffé puisse, après le refroidissement, être chauffé de nouveau sans se casser dans ce cas, la scorie vitreuse produite par les cendres du combustible qui s'est fixé sur l'ustensile augmente la fragilité du tube ou du creuset.

On voit qu'il faut apporter de grands soins dans la manière de chauffer la porcelaine ; il est de règle de commencer par la chauffer graduellement en évitant d'abord le contact et l'action trop brusque des charbons incandescents ; puis, une fois la porcelaine portée au rouge, on ne doit ajouter dans le fourneau que du combustible déjà chaud, et éviter surtout le contact de la porcelaine avec le combustible froid.

Les ustensiles de porcelaine retirés des fourneaux, avant d'être entièrement refroidis, peuvent aussi se casser facilement.

On fabrique aujourd'hui de la porcelaine qui supporte facilement, sans se briser, les alternatives brusques de chaud et de froid ; mais on ne confectionne avec cette porcelaine que de petites capsules ou de petits creusets.

Les ustensiles de porcelaine doivent être choisis à parois bien égales dans toute leur étendue et plutôt minces qu'épaisses.

La porcelaine étant infusible et dure, ne se prête pas aux mêmes opérations que le verre ; il est difficile en effet de couper en deux un tube de porcelaine ou de raccourcir le col d'une cornue ; cette opération ne peut se faire qu'en brisant la porcelaine par petits fragments à l'aide de pinces d'acier ; on peut encore user la porcelaine à la meule, la scier assez facilement et même percer dans cette matière dure des trous de toutes les formes.

La porcelaine est appelée *biscuit* lorsque sa surface ne porte pas de couverte ou vernis ; dans cet état, elle possède toujours une certaine porosité ; aussi peut-elle, à de hautes températures, se laisser traverser par les gaz, absorber, à la température ordinaire, l'humidité et différents liquides : les tubes, les cornues et les creusets de porcelaine sont presque toujours cuits en biscuit, mais les tubes sont généralement vernissés à l'intérieur.

Les capsules sont également vernissées pour éviter l'infiltration des liquides dans leur pâte ; la couverte s'arrête sur la paroi extérieure de la capsule à une certaine distance, ce qui laisse à l'état de biscuit le fond de la capsule qui doit recevoir l'action du feu ; cette disposition a pour but de diminuer les chances de casse lorsqu'on soumet la capsule à l'action de la chaleur.

Les petites capsules qui ne sont pas vernissées sur toute leur surface, présentent l'inconvénient d'éclater en petits fragments, par endroit, lorsqu'on les soumet à une température élevée.

Il est très difficile de dessécher entièrement ces capsules lorsqu'elles ont absorbé l'humidité par leur partie poreuse non vernissée. On devra donc choisir de préférence des capsules et des creusets entièrement vernissés.

Grès et terre. — Les ustensiles de grès ou de terre cuite se cassent quelquefois au premier coup de feu ; cet accident arrive presque toujours aux petits fourneaux en terre employés dans le laboratoire. Pour parer à cet inconvénient on cercle de tôle ces fourneaux afin d'empêcher les morceaux de se séparer lorsque la terre est fendillée.

Les ustensiles en terre se laissent travailler à la lime et à la pince d'acier ; on peut les percer facilement avec des mèches et à l'aide du vilebrequin. Le grès, qui est aussi dur que la porcelaine, ne se prête qu'imparfaitement à ce travail.

Ustensiles métalliques. — Les métaux qui entrent dans la confection d'un assez grand nombre d'ustensiles de chimie, sont les suivants :

Le *platine*, pour creusets, capsules, couteaux, spatules, cuillères, nacelles, bouts de chalumeau, fils et lames ;

L'*or*, employé rarement, pour creusets et capsules ;

L'*argent*, pour bassines, capsules, creusets, spatules, lames, etc ;

Le *cuivre*, le *bronze* et le *laiton* pour bassines, bains-marie, capsules, alambics, étuves, chalumeaux, appareils à gaz, supports, entonnoirs à double paroi, gazomètres, lingotières, manchons réfrigérants, mortiers, robinets, etc. ;

Le *plomb*, employé sous la forme de cornue, pour la préparation de l'acide fluorhydrique ;

Le *fer*, qui sert à la préparation de presque tous les ustensiles métalliques d'un laboratoire ;

La *fonte*, pour fourneaux, creusets, supports, bains de sable, etc.

Parmi les ustensiles métalliques, ceux qui sont en cuivre, en fer ou en fonte, s'altèrent assez rapidement au contact des vapeurs de toutes sortes qui se dégagent dans le laboratoire, en se recouvrant d'une couche d'oxyde. Pour prévenir l'oxydation des instruments de cuivre, de bronze et de laiton, qui ne doivent pas être chauffés, on les recouvre d'un vernis dur qu'on renouvelle de temps à autre.

On protège de la rouille les ustensiles en fer, en les recouvrant, par voie électrique, d'une couche de nickel. Pour préserver les vases en fer d'une altération profonde, on les chauffe au rouge et on les plonge dans l'eau; dans ce cas, il se forme à leur surface une légère couche d'oxyde de fer magnétique qui protège le métal. On garantit de la rouille les objets en fonte, en les recouvrant d'une couche de vernis noir qu'on renouvelle de temps en temps.

Ustensiles en platine et en argent. — L'usage des ustensiles en platine exige les précautions suivantes : le platine ne doit être chauffé que dans du gaz à flamme oxydante, car, lorsque le gaz brûle avec une flamme éclairante, il peut déposer sur le métal un noir de fumée qui l'altère et le rend cassant.

Dans les autres modes de chauffage, on doit éviter de mettre le platine en contact avec le charbon ; il faut le maintenir à distance, ou mieux le placer dans un creuset de terre.

On ne doit jamais calciner dans du platine, des substances pouvant fournir des métaux fusibles, comme le plomb, l'étain, le bismuth, l'antimoine, etc., ou des métalloïdes à l'état de liberté, comme le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium ou le chlore. La potasse et la soude en fusion attaquent le platine ; l'hydrate de baryte fondu ne l'attaque qu'au contact de l'air; les creusets de platine sont rapidement attaqués par un mélange de silice et de charbon ou par une matière organique phosphorée, telle que la graisse cérébrale.

Un creuset de platine perd toujours de son poids après la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien, ou après l'évaporation des dissolutions de chlorures métalliques, principalement celle du bichlorure de platine.

Les instruments de platine doivent être entretenus dans un parfait état de propreté ; dans leur nettoyage il faut éviter l'emploi de corps durs qui puissent les rayer, comme le sable fin ou le papier de verre.

Pour nettoyer les ustensiles de platine et principalement les creusets et les capsules, on emploie l'acide chlorhydrique quelquefois l'acide sulfurique concentré et bouillant ; on peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide azotique, à la condition d'éliminer les chlorures ; car ces derniers forment avec l'acide azotique de l'eau régale qui attaque le platine. Lorsque les matières qui adhèrent au platine ont résisté aux acides, on a recours à l'action du carbonate de soude en fusion. On lave ensuite le creuset à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée et enfin on le chauffe au rouge pour le sécher.

Il faut également éviter autant que possible de déformer les instruments de platine dont les parois sont toujours très minces, et de chercher à détacher les masses qu'on y a fondues, en frappant le métal avec un marteau ou un corps dur.

Lorsqu'on veut redresser un ustensile de platine déformé, on ne doit pas

employer de marteau métallique, mais faire usage d'un petit maillet en bois, ou à son défaut, d'un manche de lime.

Quant aux ustensiles en argent, ils réclament de grands soins de propreté, l'argent noircissant rapidement par les émanations sulfurées qui se produisent dans un laboratoire ; on peut les nettoyer et les polir avec du papier émeri très fin ou avec du blanc d'Espagne.

Les acides attaquent l'argent, on ne peut donc pas s'en servir pour nettoyer les creusets d'argent ; d'autre part, le carbonate de soude exigeant, pour fondre, une température qui atteint le point de fusion de l'argent, ne peut être également employé.

La potasse ou la soude en fusion peuvent seules servir à nettoyer l'intérieur des creusets ou des capsules en argent.

L'argent ne peut supporter qu'une température peu élevée, le rouge sombre, par exemple ; à une température supérieure il entre en fusion, principalement en présence de la potasse ou de la soude qui sont presque les seuls réactifs qu'on emploie pour faire des attaques dans ce métal. Au rouge sombre, ces alcalis attaquent l'argent qu'on retrouve à l'état de paillettes ou de poudre divisée dans les produits de l'attaque. L'hydrate de baryte fondu, qu'on substitue quelquefois à la potasse et à la soude pour faire les attaques au creuset d'argent, altère moins ce métal que les deux bases alcalines.

Après avoir donné les renseignements qui précèdent sur l'emploi des ustensiles de chimie, nous allons décrire les principaux ustensiles usités dans les manipulations chimiques, en suivant l'ordre alphabétique et en groupant ceux de même genre et qui servent aux mêmes usages :

ALAMBICS. — Les alambics sont généralement en cuivre, à part le serpentin qui est en étain pur. Leur forme ordinaire est représentée dans la figure 1, planche XII (1).

Les alambics en verre, appelés anciennement *pélicans*, sont d'une seule pièce ou à chapiteau mobile (fig. 2 et 3) ; ils ne sont plus employés aujourd'hui.

ALLONGES. — Les allonges sont destinées ordinairement à relier les tubes de porcelaine ou de terre ou les cornues avec les récipients dans lesquels doivent se condenser les produits d'une réaction. Elles sont en verre et peuvent être droites ou courbes (fig. 4 et 5).

On emploie une allonge en cuivre pour la préparation du phosphore.

APPAREILS A DOSER L'ACIDE CARBONIQUE. — Ces appareils servent à doser l'acide carbonique des carbonates par la perte de poids. Leurs formes sont très variées, mais leur principe est le même, qui est la décomposition lente du carbonate par un acide contenu dans une partie de l'appareil et qu'on fait arriver peu à peu sur le carbonate ; le gaz carbonique se dégage en se desséchant dans un petit tube contenant, soit du chlorure de calcium soit un autre corps absorbant.

(1) Les figures 1 à 18 inclusivement se trouvent dans la planche XII.

l'humidité. La perte de poids que l'on constate, dans l'appareil, après l'expérience, représente l'acide carbonique qui s'est dégagé ; avant de peser l'appareil, on aspire pendant une minute ou deux, par le tube desséchant, pour remplacer, par de l'air, l'acide carbonique qui le remplit.

Les principaux appareils à doser l'acide carbonique sont les suivants :

Appareil de Berzélius et Rose (fig. 6) ;

Appareil de Moride et Robierre (fig. 7). Cet appareil est celui dont l'usage est le plus répandu ;

Appareil de Mohr (fig. 8) ;

Appareils de Gessler (fig. 9 et 10) ;

Appareil de Rose (fig. 11) ;

Appareil de Kipp (fig. 12) ;

Appareil de Schrötter (fig. 13) ;

Appareil de Gessler et Hermann (fig. 14).

Appareils de M. Berthelot, pour la synthèse de l'acétylène et pour la synthèse de l'acide formique. — Dans le premier de ces appareils (fig. 15), du gaz hydrogène se combine avec le charbon qui constitue les conducteurs d'un courant électrique énergique.

Dans l'autre (fig. 16), du gaz oxyde de carbone s'unit à l'eau de la potasse caustique pour former du formiate de potasse.

Appareils a gaz. — Hydrogène. — Hydrogène sulfuré et acide carbonique. — Le plus simple de ces appareils est celui de M. Henri Sainte-Claire Deville (fig. 17) : le principe repose sur la différence de niveau qui existe entre deux flacons à tubulures inférieures réunies par un caoutchouc, dont l'un contient de l'acide plus ou moins étendu, et l'autre du zinc, du sulfure de fer ou du carbonate de chaux.

Lorsqu'on ferme le robinet de dégagement du flacon contenant la substance, le gaz qui se produit refoule, par sa pression, l'acide dans l'autre flacon, et la production du gaz cesse ; puis lorsqu'on ouvre ce robinet, le liquide acide revient se mettre en contact avec le corps producteur du gaz, et le dégagement de celui-ci se manifeste aussitôt.

La disposition de l'appareil présenté dans la figure 18 repose sensiblement sur le même principe.

L'appareil étant monté comme l'indique la figure, on introduit d'abord la substance devant produire le gaz ; par la tubulure latérale *e* de la boule B, on remet le tube de dégagement en place en laissant son robinet ouvert ; puis on verse par le tube en S de l'acide étendu, jusqu'à ce que cet acide soit en quantité suffisante pour arriver au contact de la substance dans la boule B, et environ à moitié de celle-ci. On ferme ensuite le robinet de dégagement, le gaz qui se produit comprime alors le liquide acide et le force à monter dans la boule A, par sa longue tubulure *a*, *b*. Aussitôt que le liquide s'est abaissé au-dessous du niveau *f*, le gaz cesse de se produire. Lorsqu'on ouvre ensuite le robinet de dégagement, le liquide revient se mettre en contact avec la substance et le dégagement reprend son cours. Dans la panse inférieure C de l'appareil, se

trouve une tubulure latérale *o*, bouchée à l'émeri, qui permet de vider le liquide lorsque celui-ci est saturé.

Balances pour analyses. — La balance de précision est le principal instrument du chimiste. C'est également l'instrument qui exige le plus de soin.

Les balances doivent être tenues à l'abri des vapeurs du laboratoire, et quoiqu'elles soient toujours renfermées dans des cages vitrées, il est convenable de les installer dans une pièce à part, dite *chambre des balances,* où elles sont à l'abri de l'humidité, des vapeurs et de toute trépidation.

On doit toujours maintenir, dans l'intérieur de la cage d'une balance, un ou deux vases contenant du carbonate de potasse calciné. Ce sel, qui est très avide d'eau, absorbe continuellement l'humidité de l'atmosphère ambiante.

Pour maintenir les diverses parties d'une balance dans un parfait état d'équilibre, il faut que la température de l'atmosphère de la cage soit la même dans toute son étendue. On ne doit peser les corps qui ont été chauffés que lorsqu'ils sont tout à fait refroidis.

Quand on veut ôter ou qu'on veut ajouter un poids sur le plateau d'une balance, on doit rendre celle-ci immobile à l'aide de son système calant.

Pendant les pesées, les portes de la cage doivent être fermées.

Les petites balances qui sont représentées dans les figures 19, 20 et 21, planche XIII (1), portent le nom de *trébuchets.* Celle de la figure 22 est un petit trébuchet, dit de Platner, et qu'on emploie dans les essais d'or et d'argent faits au chalumeau.

Les figures 23, 24, 25 et 26 représentent des balances d'analyses de différentes grandeurs.

Depuis quelques années on a adapté aux balances de précision un système de *cavaliers,* destinés à remplacer les poids de milligrammes, et qui peuvent même indiquer les dixièmes de milligramme. Le cavalier est un fil fin de platine ayant ordinairement la forme représentée à part, figure 27 (pl. XIV (2), et qu'on peut poser à volonté sur un endroit quelconque d'une règle divisée, faisant partie des bras de leviers de la balance, et où il agit comme poids. Le cavalier se manœuvre de l'extérieur de la balance à l'aide d'une tige métallique qui le porte à son extrémité.

Ballons. — Les ballons sont généralement en verre blanc; il en existe cependant des petits en porcelaine, qui servent à prendre les densités de vapeurs à des températures très élevées.

Le col d'un ballon ordinaire, (fig. 28), a sensiblement la longueur du diamètre du ballon; lorsque cette limite est dépassée, le ballon est dit à *long col;* quelquefois aussi on lui donne le nom de *matras.*

Le ballon est dit *tubulé* lorsqu'il porte une ouverture latérale comme en A et B de la figure 29. Cette tubulure peut être bouchée à l'émeri (fig. 30). Un

(1) Les figures 19 à 25 inclusivement se trouvent dans la planche XIII.
(2) Les figures 26 à 40 inclusivement se trouvent dans la planche XIV.

ballon peut avoir plusieurs tubulures ou ouvertures, comme on le voit en A, B, C et D dans la figure 31 et dans la figure 32.

Le ballon dont le fond est aplati, prend le nom de *fiole à fond plat.*

Becs de gaz de Bunsen, fourneaux et appareils de chauffage au gaz. — Depuis que l'usage du gaz est devenu général dans les laboratoires, et que ce combustible a remplacé le charbon de bois, on a dû modifier profondément la disposition des appareils de chauffage.

C'est M. Bunsen qui a fait construire le premier bec de gaz approprié aux expériences de chimie, aussi ce bec de gaz porte-t-il son nom. Depuis, les constructeurs de tous les pays se sont ingéniés à trouver les meilleures dispositions à donner aux appareils de chauffage, et parmi ces constructeurs nous devons citer, entre tous, M. Wiesnegg, de Paris, qui a attaché son nom à un grand nombre de ces appareils.

Les deux planches 10 et 11 de l'Atlas montrent dans leur ensemble tous les appareils à gaz construits par la maison Wiesnegg.

Le bec de Bunsen simple est représenté dans la figure 33; la figure 34 montre ce bec avec robinet à air, et la figure 35 ce bec en place sur un support. Le bec Bunsen peut avoir une forme cintrée (fig. 36 et 37). Le bec Bunsen est ordinairement accompagné d'accessoires qui sont: un couronnement percé latéralement de trous, qui étale la surface de chauffe; une cheminée à toile métallique, qu'on emploie lorsqu'on veut modérer l'action de la chaleur, et quelquefois un plateau en porcelaine pour les cendres (fig. 38).

A côté du bec Bunsen, vient se placer le bec Wiesnegg, à double robinet pour le gaz et pour l'air, et que la figure 39 représente avec son support en forme de réchaud.

La figure 40 montre un fourneau à gaz consistant en un groupe de becs Bunsen, dans une enveloppe de fonte, avec allonge mobile.

La figure 41, (pl. XV) (1) est le même fourneau à gaz, avec un brûleur de Wiesnegg.

La figure 42 est un fourneau à évaporation lente en tôle, dans lequel le gaz sortant par une triple couronne, brûle avec flamme éclairante.

La figure 43 montre la nouvelle grille à analyses chauffée au gaz, la figure 44 un fourneau à moufle pour incinération, la figure 45 le chalumeau dit *lampe Drummond,* fonctionnant à l'hydrogène ou au gaz d'éclairage avec l'oxygène. Ce chalumeau a été modifié par MM. Henri Sainte-Claire Deville et Debray, pour obtenir la fusion industrielle du platine. La figure 46 montre une étuve de Wiesnegg, chauffée au gaz.

Chalumeau. — Le chalumeau est l'instrument employé en chimie et en minéralogie pour faire les petits essais qualitatifs par voie sèche. Le chalumeau de Berzélius, que l'on voit dans la figure 47, est en laiton, il se compose de quatre parties : 1° l'embouchure et son tube; 2° le petit tube formant angle droit avec le premier; 3° une chambre à air cylindrique sur laquelle viennent

(1) La planche XV contient les figures 41 à 52 inclusivement.

s'ajuster les tubes précédents; 4° le bout de chalumeau en platine ou en cuivre rouge, qui s'ajuste à l'extrémité du petit tube.

La figure montre le chalumeau adapté à une petite lampe à alcool, mais qui n'est plus en usage aujourd'hui.

La figure 48 montre un chalumeau en tôle vernissée, fait d'une seule pièce; le petit tube latéral est soudé sur le grand tube qui, étant conique, fait l'office de chambre à air; un bout de chalumeau vient s'adapter à l'extrémité de l'instrument.

Le bout d'un chalumeau est en quelque sorte la partie essentielle de l'instrument; il est préférable qu'il soit en platine, parce que le cuivre s'oxydant lorsqu'il est chauffé, le bout s'altère assez rapidement. L'ouverture d'un bout de chalumeau doit être parfaitement cylindrique et peu large, à moins de cas spéciaux.

Cloches. — La cloche simple ou fermée, portant un bouton pour en faciliter la manipulation, est ordinairement en cristal, elle sert à recouvrir les substances pour les mettre à l'abri ou pour opérer des évaporations lentes, en présence de corps qui absorbent l'eau, soit par simple recouvrement (fig. 49), soit en faisant le vide sous la cloche (fig. 50); dans ce cas les bords de la cloche sont dressés et rodés.

La cloche dite *à douille* est en verre blanc, elle porte à sa partie supérieure une ouverture en forme de goulot de flacon, mais non bordé (fig 51). La douille peut être recouverte d'un appendice en cuivre scellé à la gomme laque, et muni d'un robinet (*robinet à douille*) qui peut permettre l'écoulement des gaz. Une de ces cloches se voit dans la figure 52. Quelquefois les *cloches à robinet* sont jaugées et portent une division en centimètres cubes; on trouve encore quelques-unes de ces cloches graduées en *pouces* cubes.

Les cloches à douille peuvent encore porter une ou plusieurs tubulures, comme on le voit dans la cloche qui sert à la préparation de l'acide phosphorique anhydre (fig. 53, pl. XVI) (1).

Cornues. — La cornue est un des principaux ustensiles du laboratoire. Elle est simple (fig. 54), ou tubulé, (fig. 55 et 56). Elle est en verre, en porcelaine ou en terre.

Certaines cornues de porcelaine ou de terre, ont une longue tubulure, plongeant, sous forme de tube, jusqu'à quelques centimètres du fond de la cornue.

Nous montrons dans la figure 57 la cornue en plomb qui sert à la préparation de l'acide fluorhydrique hydraté. Il existe également une petite cornue distillatoire en platine, analogue à la précédente, qui sert principalement à la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre.

Creusets. — Les creusets sont des ustensiles de premier ordre pour le chimiste; on peut les partager en creusets destinés aux analyses, et en creusets destinés aux opérations de la voie sèche.

(1) La planche XVI contient les figures 53 à 67 inclusivement.

Les creusets pour analyses sont ordinairement en platine et en argent. Leurs formes sont celles représentées en P, A et Pf dans la figure 58; on voit par cette figure qu'il existe pour ces creusets deux espèces de couvercles : le couvercle recouvrant avec bouton rivé, P et A, et le couvercle plat, à fond bombé en forme de capsule, Pf. Le premier de ces couvercles présente l'inconvénient de perdre trop facilement son bouton, qui se dérive à la moindre pression; l'autre, au contraire, a l'avantage de pouvoir servir au besoin de petite capsule pour de petits essais.

Les creusets à analyses peuvent être en porcelaine, mais la porcelaine ordinaire présente l'inconvénient, comme nous l'avons déjà dit au commencement de cet article, de se casser avec facilité sous l'action de la chaleur ou d'un refroidissement trop brusque; quelquefois aussi, à des températures élevées, elle éclate par petits fragments qui peuvent être la cause d'erreurs dans les pesées.

Cependant on trouve aujourd'hui dans le commerce et venant d'Allemagne, des creusets pour analyses en porcelaine vernissée, qui résistent parfaitement aux changements brusques de température et qui ne s'éclatent pas. Ces creusets ont les formes représentées dans la figure 59. Quelques-uns de ces creusets ont leur couvercle percé d'une ouverture qui permet l'introduction d'un petit tube de porcelaine coudé à angle droit, et par lequel on peut diriger des courants de gaz (hydrogène, oxygène, etc.) sur la substance en expérience (fig. 60).

La forme des creusets destinés aux essais par voie sèche, est représentée dans la figure 58. Les creusets dits de Hesse sont quelquefois triangulaires.

On donne le nom de *fromage* à un petit cylindre plat de terre cuite, que l'on voit en F, figure 58, et qui est destiné à supporter le creuset; le fond du creuset ne serait pas chauffé suffisamment s'il reposait directement sur la grille du fourneau.

Cristallisoirs. — On nomme cristallisoirs des vases cylindriques en verre de différents diamètres, mais toujours à parois relativement peu élevées (fig. 61), dans lesquels on met les liqueurs qu'on veut faire cristalliser. Le cristallisoir se casse assez facilement sous l'influence de la chaleur, lorsqu'il est en verre blanc ordinaire, mais il en existe en verre de Bohême à parois minces, qui peuvent même aller au feu.

Cuves pneumatiques a recueillir les gaz. — Les cuves à recueillir les gaz peuvent être remplies d'eau ou de mercure.

Les grandes cuves à eau sont ordinairement en chêne doublé de plomb (fig. 52).

Les petites cuves sont en verre; elles ont la disposition que nous avons indiquée figure 62. Mais la cuve à eau la plus employée est une simple terrine en grès (fig. 63).

Les cuves à mercure sont en pierre dure ou en marbre (fig. 64). Elles sont évidées assez profondément dans l'intérieur, mais de manière à contenir le moins de mercure possible. Elles portent en outre des entailles destinées à recevoir les tubes abducteurs et de façon que les éprouvettes puissent reposer enti-

rement sur leur base; elles présentent en outre des trous cylindriques très profonds, dans lesquels on plonge les tubes gradués, afin de pouvoir, dans l'évaluation des volumes gazeux, amener au même niveau le mercure de la cuve et celui du tube. Il existe une cuve à mercure en fonte, dite de *Doyère*, qui porte en contre-bas un long manchon étroit de même métal, qui permet, avec la plus grande facilité, la manipulation des gaz.

La petite cuve à mercure en porcelaine qui est représentée dans la figure 65 est employée principalement pour recueillir l'azote dans les analyses organiques.

La cuve à mercure en verre, dite de Bunsen, sert aux analyses eudiométriques (fig. 66).

Dessiccateurs. — On donne le nom de dessiccateurs à des vases en verre, fermant hermétiquement, composés de deux compartiments, dont l'un contient un corps très avide d'eau, tel que l'acide sulfurique concentré, l'acide phosphorique anhydre, etc., et l'autre la substance à dessécher. La figure 67 représente la forme la plus ordinaire du dessiccateur.

Digesteurs ou appareils a déplacement. — L'appareil à déplacement est destiné à épuiser une substance de ses principes immédiats solubles, à l'aide de dissolvants appropriés. Le digesteur le plus simple est l'appareil à déplacement de Robiquet (fig. 68, pl. XVII) (1); viennent ensuite celui de Payen (fig. 69); celui de Gerhardt (fig. 70), et celui de M. Cloëz (fig. 71). Dans ces divers digesteurs, à l'exception de celui de Robiquet, le dissolvant se volatilise constamment, et sa vapeur se condensant dans la partie refroidie de l'appareil, le liquide dissolvant retombe continuellement sur la substance que l'on veut épuiser.

Électricité (appareils d'). — En chimie on emploie l'étincelle électrique pour déterminer la combinaison des gaz dans les analyses eudiométriques, ou pour opérer la décomposition de certains corps.

Anciennement on tirait l'étincelle électrique d'une bouteille de Leyde (fig. 72), ou de l'électrophore (fig. 73). Aujourd'hui on se sert de la bobine d'induction de Ruhmkorff (fig. 74).

On emploie plus fréquemment, dans les opérations chimiques, l'électricité sous forme de courant, pour obtenir la décomposition des différents corps.

La figure 75 représente un *élément* de pile Bunsen, avec ses détails, et la figure 76 une pile montée, composée de six éléments de Bunsen.

La figure 77 montre un grand et un petit modèle de pile au bichromate de potasse.

Entonnoirs. — Les entonnoirs sont ordinairement en verre, il en existe en porcelaine, en grès, en métal, en fer-blanc, en cuivre, en plomb, en gutta-percha.

La figure 78 (pl. XVIII) (2), montre la forme ordinaire de l'entonnoir.

(1) La planche XVII contient les figures 68 à 77 inclusivement.
(2) La planche XVIII contient les figures 78 à 89 inclusivement.

La figure 79 montre la forme adoptée aujourd'hui pour les petits entonnoirs à analyses.

La figure 80 représente deux formes d'entonnoirs à robinet. La figure 81 montre un entonnoir métallique à double paroi, permettant de faire des filtrations chaudes, en entretenant autour du filtre de l'eau bouillante à l'aide d'un appendice soudé à l'entonnoir, et que l'on chauffe avec une lampe.

Éprouvettes. — Les éprouvettes sont toutes en verre, il en existe de divers grandeurs. On distingue les *éprouvettes à gaz* (fig. 82), les *éprouvettes à pied*, à bec ou sans bec (fig. 83), et les *éprouvettes à dessécher les gaz* (fig. 84).

Étuves. — Les principales étuves sont : l'étuve de Gay-Lussac (fig. 85), à simple ou à double porte à eau ou à huile. M. Cloëz a apporté à l'étuve de Gay-Lussac une heureuse modification, qui consiste dans l'addition d'un long cylindre à double paroi où l'on place de l'eau froide, qui condense la vapeur d'eau qui se volatise de l'étuve, et qui ainsi ne peut jamais être à sec. L'étuve de M. Cloëz est représentée dans la figure 86.

L'étuve à air de Wiesnegg est à double paroi en métal, formant cheminée (fig. 87). L'étuve à bain de sable, de M. Schlœsing, convient à l'évaporation des acides (fig. 88) ; l'étuve de M. Fremy est à bain de sable à deux prises d'air, avec cage vitrée à double paroi dans le fond, formant cheminée (fig. 89).

Eudiomètres. — La figure 90 (pl. XIX) (1) représente l'eudiomètre à mercure de Gay-Lussac, au moment où on le fait traverser par l'étincelle électrique. La figure 91 montre l'eudiomètre à eau, de Mitscherlich, pour la démonstration du principe eudiométrique, et la figure 92 l'eudiomètre à mercure de Bunsen.

Filtration. — La filtration des liquides se fait ordinairement sur des filtres en papier non collé, dit *papier à filtre*. Ce papier peut être gris ou blanc, mais, dans les laboratoires, on emploie presque exclusivement le papier blanc.

Le papier à filtrer destiné aux analyses est fabriqué avec des matières cellulosiques très pures et ne laissant que peu de cendres après incinération; on le désigne sous le nom de *papier Berzélius* ou *papier de Suède*.

Les filtres peuvent être à plis ou sans plis; ces derniers ne sont généralement employés que dans les analyses; ils permettent de laver plus facilement les précipités qu'on y recueille; mais ils filtrent plus lentement que les filtres à plis.

Les filtres à plis filtrent d'autant plus rapidement que leurs plis sont plus nombreux et plus réguliers. Les filtres sont sujets à se percer lorsqu'ils ne sont pas suffisamment entrés dans les entonnoirs.

Lorsqu'on a de grandes quantités de liquide à filtrer ou des précipités volumineux à recueillir, on remplace le filtre en papier par des *chausses* en feutre ou en molleton (fig 94), ou par de simples toiles placées sur des châssis (fig. 95 et 96).

(1) La planche XIX contient les figures 90 à 109 inclusivement.

La figure 97 représente un flacon de Mariotte qui sert à laver, sans interruption, les précipités qui sont sur les filtres.

Flacons.— Les flacons sont en verre blanc, en verre vert (fioles à médecine) et en cristal.

Les flacons à petite ouverture portent le nom de *goulots* (fig. 98) ; les flacons à plus large ouverture s'appellent *cols droits* (fig. 99) et les flacons à très large ouverture se nomment *bocaux* (fig. 100).

Les flacons dont les ouvertures sont fermées par des bouchons en verre rodé et usé à l'émeri, s'intitulent *flacons bouchés ;* certains de ces flacons, destinés pour les collections, sont quelquefois terminés par une base plus large, alors ils sont dits *à pied* (fig. 101).

existe des flacons à robinet, qui portent latéralement une tubulure rodée dans laquelle un robinet, en verre également rodé, vient s'ajuster (fig. 102).

Le flacon à tubulure ordinaire (fig. 103), fait partie d'un grand nombre d'appareils de chimie.

Le flacon devient un véritable appareil de chimie lorsqu'il porte deux ou trois tubulures (fig. 104 et 105) ; on le désigne alors sous le nom de *flacon de Wolff.*

Fourneaux. — On distingue dans les laboratoires de chimie des fourneaux à demeure et des fourneaux mobiles ; ces derniers seuls entrent dans le montage des appareils.

Les fourneaux à demeure sont : le fourneau de distillation, les fourneaux à évaporation et les divers fourneaux à vent pour les essais métallurgiques. Les fourneaux mobiles sont en terre cuite cerclée de fer ; on les divise en fourneaux ordinaires, en fourneaux à réverbères et en fourneaux à coupelles. Les fourneaux ordinaires comprennent le petit fourneau à queue que l'on voit dans la figure 106 ; le fourneau dit à bassines (fig. 107) et le bas de fourneau (fig. 108).

Il y a deux sortes de fourneaux à réverbère :

1° Le fourneau à réverbère ordinaire (fig. 109), qui se compose de trois parties : le bas de fourneau, le laboratoire qui se place au-dessus et le dôme qui recouvre le tout ;

2° Le fourneau à réverbère, dit à tubes, ou fourneau long (fig. 110, pl. XX) (1), qui n'est formé que du bas de laboratoire et du dôme.

Il n'existe qu'une seule forme du fourneau à coupelles ; elle est représentée dans la figure 111. Ce fourneau se compose de quatre parties : la base porte-grille, le bas de fourneau, le laboratoire porte-moufle et le dôme, auxquels vient s'ajouter un long tuyau de tirage en tôle.

Gazomètre. — Le gazomètre que l'on emploie dans les laboratoires est dû à M. Regnault ; il se compose, comme le montre la figure 112, d'un gros cylindre métallique R, ordinairement en cuivre, muni de deux poignets pour faciliter son transport, et d'un niveau d'eau *d* et *d' :* ce cylindre est surmonté d'une cuvette C qui communique avec lui par deux tubes à robinet, le tube T qui plonge presque

(1) La planche XX contient les figures 110 à 120 inclusivement.

jusqu'au fond du gazomètre et le tube *t* qui affleure sa partie supérieure; le cylindre du gazomètre porte latéralement, en *a*, un robinet, et à sa base, en V, une ouverture se fermant avec un bouchon métallique à vis et par laquelle se fait l'introduction du gaz à recueillir. Pour faire usage de ce gazomètre, on ferme l'ouverture V, on ouvre les robinets *a*, *t* et T, et on emplit la cuvette d'eau; cette dernière s'écoule dans le gazomètre par le tube T; elle y déplace l'air qui sort par les robinets *a* et *t*; lorsque l'eau s'échappe par le robinet *a*, cela indique que le gazomètre est plein d'eau; on ferme alors ce robinet, puis ensuite les deux autres; enfin on débouche l'ouverture V. Il s'écoule une certaine quantité d'eau par suite de l'équilibre qui s'établit entre l'eau du gazomètre et l'air atmosphérique : on peut alors recueillir le gaz; pour cela, on introduit dans cette ouverture le tube à dégagement, comme on le voit dans la figure 113 (préparation de l'oxygène). Le gaz, en raison de sa légèreté, monte dans le gazomètre et y déplace un même volume d'eau qui s'écoule au dehors par l'ouverture V.

Lorsque le gazomètre est rempli, on ferme l'ouverture V, et lorsqu'on veut faire usage du gaz, on emplit d'eau la cuvette C, on ouvre le robinet T ; la pression de la colonne d'eau qui existe dans ce tube comprime le gaz et le force à sortir par les robinets *a* et *t* lorsqu'on vient à les ouvrir.

On doit, pendant toute la durée de l'écoulement du gaz, maintenir la cuvette C remplie d'eau. Cette cuvette sert de cuve pneumatique lorsqu'on veut recueillir du gaz dans des éprouvettes; ces dernières étant pleines d'eau, on les plonge dans l'eau de la cuve et on les place au-dessus du tube *t*, dont on ouvre le robinet. Le robinet *à* sert à conduire le gaz dans les appareils.

Grilles. — On emploie dans les laboratoires plusieurs espèces de grilles :

1° Les simples grilles en fils de fer, sur lesquelles on place des charbons incandescents pour chauffer des tubes, comme on le voit dans la figure 114;

2° La grille à distiller l'acide sulfurique (fig. 115), dans laquelle la cornue n'est chauffée que latéralement pour éviter les soubresauts. On peut remplacer cette grille par une simple grille disposée dans des briques, comme le montre la figure 116; dans ce cas, on pose la cornue sur un cercle en tôle ayant la forme d'un cône tronqué, et qui met le fond de la cornue à l'abri de l'action du feu;

3° L'ancienne grille à analyses, en tôle, vue en T dans la figure 117;

4° La nouvelle grille à analyses, chauffée au gaz, dont nous avons donné le modèle, figure 43.

Lampes. — En dehors des lampes à gaz dont il a été parlé aux appareils de chauffage au gaz, on fait encore usage dans les laboratoires des lampes suivantes :

1° La lampe ordinaire à alcool (fig. 118);

2° La lampe à alcool, à double courant, de Berzélius (fig. 119);

3° La lampe à alcool, à niveau constant, de Berzélius (fig. 120);

4° La lampe-forge de M. Sainte-Claire Deville (fig. 121, pl. XXI) (1), ayant de l'analogie avec la lampe précédente de Berzélius, mais qui est dis-

(1) La planche XXI contient les figures 121 à 129 inclusivement.

posée pour recevoir le courant d'air d'une soufflerie, et dans laquelle le combustible est de l'essence de térébenthine ou du pétrole ;

5° La lampe d'émailleur, (fig. 122), qui se compose d'une soufflerie et soit d'un chalumeau à gaz, comme dans la figure, soit d'une lampe plate à huile ou à graisse.

Laveurs (*tubes et flacons*). — On donne le nom de laveurs à des tubes ou à des flacons contenant de l'eau ou tout autre liquide destiné à laver, à dessécher ou à absorber les gaz. Le plus simple des laveurs consiste en un flacon col droit portant un bouchon percé de deux trous par lesquels passent deux tubes dont l'un plonge presque jusqu'au fond du flacon et par lequel arrive le gaz. Les flacons de Wolf, à 2 ou 3 tubulures, sont de vrais flacons laveurs.

La figure 123 représente des flacons pouvant servir de laveurs ou de flacons de dégagement de gaz, dans lesquels les deux tubes de réception et de dégagement sont soudés sur un même tube central; ce dernier peut être rodé et servir de fermeture au flacon, ce qui exclut les bouchons de l'appareil. C'est dans cette idée que M. Cloëz a construit son flacon-laveur (fig. 124), dans lequel les tubes sont soudés directement sur le flacon.

Les figures 125, 126 et 127 présentent les différentes dispositions que MM. Alvergniat frères donnent à des tubes laveurs destinés pour l'absorption des gaz, et particulièrement de l'acide carbonique.

Machines a faire le vide. — La plus simple des machines à faire le vide est la pompe aspirante à main, dite de Gay-Lussac. Cette pompe peut être aspirante et foulante comme le montre la figure 128 ; on l'emploie principalement pour faire le vide dans les tubes à analyses organiques, lorsqu'on veut doser l'azote en volume. Viennent ensuite la machine pneumatique ordinaire, bien connue, mais que nous montrons dans la figure 129, avec une disposition qui permet de donner plus de développement au manomètre qui ne se trouve plus tronqué; la machine pneumatique oscillante de Bianchi, (fig. 130, pl. XXII) (1), qui permet de faire, en quelques minutes et sans beaucoup d'efforts, le vide dans de grands espaces.

A côté de ces machines basées sur le jeu de corps de pompes, se placent la machine pneumatique à mercure de MM. Alvergniat frères et la trompe de Sprengel modifiée par MM. H. Sainte-Claire Deville et Alvergniat frères.

La machine pneumatique à mercure est représentée dans la figure 131 ; voici comment on fait le vide avec cet appareil : le robinet E étant ouvert, le robinet D étant en communication avec l'air extérieur, on remplit la capacité B de mercure bien sec; puis, à l'aide de la manivelle C, on l'élève en haut du support, de façon que le mercure vienne remplir A et la partie du tube menant au robinet E. Cela fait, on ferme le robinet E et l'on abaisse le réservoir B jusqu'au bas du support; le vide se fait alors en A. A ce moment, on établit par le robinet D communication entre A et G, c'est-à-dire avec le récipient dans lequel on veut faire le vide ; une partie de l'air contenu dans ce dernier pénètre en A, on

(1) La planche XXII contient les figures 130 à 133 inclusivement.

rétablit la communication de A avec R, en maintenant le robinet E fermé, et on élève alors le réservoir B jusqu'en haut du support; le mercure remonte en A, et l'air qui s'y trouvait vient se comprimer sous le robinet E; on ouvre alors ce dernier et l'air comprimé s'échappe dans l'atmosphère; on referme E et D et l'on opère de nouveau comme il vient d'être indiqué. A chaque opération, une certaine quantité d'air est extraite du récipient; on répète ces manœuvres jusqu'à ce que le baromètre M n'indique plus de différence de niveau appréciable.

Quand on expulse l'air comprimé en ouvrant E, on entraîne toujours quelques gouttes de mercure qui viennent se déverser en R dans un entonnoir spécialement disposé; on le recueille après l'opération. Au commencement de l'opération et pour aller plus vite, on peut, sans inconvénient, abaisser et relever précipitamment le réservoir B; il n'en est plus de même quand on est arrivé à un certain degré de raréfaction; on doit éviter que le mercure ne vienne se précipiter en A; on s'exposerait à un choc contre le robinet E, et par suite à une rupture; il faut, dès lors, n'élever le récipient B qu'à un tiers du support, laisser le mercure monter de lui-même, et ensuite relever B au sommet du support.

Le réservoir H contient de l'acide sulfurique concentré destiné à dessécher les gaz; cet acide y est introduit par une pointe de verre effilée non visible dans la figure; on plonge cette pointe dans l'acide sulfurique, et on aspire par un moyen quelconque, par le robinet G. Après on ferme la pointe à la lampe; lorsqu'on veut changer cet acide, on casse la pointe et on souffle par G.

La figure 132 représente la pompe de Sprengel dans son ensemble, et la figure 133 les détails de cet instrument. Un vase cylindrique en verre AA porte à sa partie supérieure deux tubes de verre, l'un T, qui le fait communiquer avec l'atmosphère; l'autre J, qui s'ouvre à une petite distance de son extrémité inférieure, et par lequel s'écoule le mercure placé dans l'entonnoir E. Maintenu par la pression atmosphérique, ce liquide conserve dans A un niveau sensiblement constant *a*, monte dans le tube BB, s'écoule par le tube CC, remonte dans le tube D, dont le diamètre intérieur diminue brusquement vers le haut, et de là tombe goutte à goutte par F dans le réservoir T. A sa partie supérieure, le tube D communique au moyen de H et de l'un ou de l'autre des tubes RS, R'S', avec l'appareil qui contient le gaz à raréfier.

Par un phénomène tout à fait analogue à celui de la *trompe*, le gaz est entraîné par le mercure; il est pour ainsi dire *aspiré* par ce liquide et s'écoule comme lui par le tube F; quant à la pression du gaz dans H, elle est à chaque instant mesurée par la différence entre la hauteur du mercure dans G et dans le baromètre. La vitesse d'écoulement du mercure ayant été réglée convenablement au moyen des robinets, on voit qu'au bout de peu de temps le niveau du mercure devient stationnaire dans le tube G, et, par conséquent, la raréfaction du gaz a atteint sa limite. Il suffit alors de prendre garde que l'entonnoir E contienne toujours du mercure, pour que la pression demeure indéfiniment constante dans H.

Manchons réfrigérants. — Les manchons réfrigérants peuvent être con-

struits avec des tubes de verre, comme le montre la figure 134, (pl. XXIII) (1); mais ordinairement ils sont en cuivre, (fig. 135). Cet appareil se compose d'un long cylindre que traverse le tube de verre qui doit amener les vapeurs à condenser, et qui est maintenu à l'aide de bouchons. On fait arriver un filet d'eau froide par l'entonnoir qui termine un tube placé à la base de l'appareil, mais dont la hauteur dépasse le niveau de la partie supérieure du cylindre, et où se trouve un second tube, le trop plein, par lequel s'écoule l'excès d'eau

Mortiers. — Les mortiers sont des ustensiles fondamentaux du laboratoire. Leurs formes sont peu différentes, à part celle que l'on donne au mortier d'agate (fig. 136), et au mortier d'Abich, qui est en acier (fig. 137). Les mortiers sont en cristal (fig. 138 et 139) ; en porcelaine vernie ou non vernie (fig. 140) ; en bronze ou en fonte de fer (fig. 141), ou en marbre (fig. 142).

Nécessaire pour les essais au chalumeau. — Ce nécessaire contient tous les instruments et les réactifs employés dans les essais au chalumeau. Les ustensiles que renferme ce nécessaire sont décrits à part ; la figure 143 montre l'ensemble de ces ustensiles.

Optique (*instruments d'*). — Les instruments d'optique employés dans les laboratoires sont :

La *loupe ordinaire* (fig. 144 et 145) ;

Le *microscope* (fig. 146);

Le *saccharimètre-soleil* (fig. 147, pl. XXIV) (2), et le *saccharimètre à pénombre* (fig. 148) ;

Le *spectroscope* (fig. 149) ;

Le *cathétomètre* (fig. 150) ; cet instrument sert spécialement à viser les niveaux des colonnes de mercure dans les tubes ;

Le *colorimètre de Dubosc* (fig. 151), qui sert à la détermination du pouvoir décolorant des noirs d'os, et à mesurer l'intensité colorante des indigos et des autres matières colorantes.

Percerettes, queues de ratt, rapes, trois-quarts. — Les percerettes et les limes (fig. 152), sont des ustensiles indispensables pour percer les bouchons, les dégrossir et les parer. Les percerettes sont des tiges de fer emmanchées à une extrémité et effilées de l'autre. Les limes rondes qui servent à faire les trous dans les bouchons après que la percerette a transpercé ceux-ci, portent le nom de queues de rats. Les limes et les queues de rats sont dites râpes, demi-râpes ou fines selon la grosseur de leur grain. Les limes sont plates ou demi-rondes. On donne le nom de trois-quarts à une lime triangulaire à grain très fin qui sert à faire des traits profonds dans le verre que l'on veut couper.

Pinces. — On emploie dans les laboratoires plusieurs espèces de pinces. La

(1) La planche XXIII contient les figures 134 à 146 inclusivement.
(2) La planche XXIV contient les figures 147 à 152 inclusivement.

plus grande partie de ces pinces est représentée dans la figure 153, pl. XXV (1). A et B sont des pinces en bois qui servent à tenir à la main les tubes et les ballons que l'on chauffe. C est une pince à charbon en fer dont les deux bouts sont garnis de bouchons et qui sert aux mêmes usages que les précédentes. D est une petite pince à tubes et à cloches courbes. E est une pince à mâchoire pour gros tubes de fer et pour amollir les bouchons. F, G, H, I, J et K sont différentes pinces dites à charbon et à creusets.

Les figures 154 et 155 sont des pinces à ressort en acier dites de Mohr, qui servent à comprimer les caoutchoucs des appareils et des burettes graduées. Les figures 156 et 157 sont des pinces anglaises à vis pour le même usage.

Les figures 158 et 159 représentent des pinces dites *brucelles*, qui servent à saisir les corps d'un très petit volume.

La figure 160 montre les pinces à bouts de platine employées dans les essais au chalumeau.

Les figures 161 et 162 sont des pinces ordinaires en acier; pince plate et pince coupante.

Pipettes. — On donne le nom de pipettes à des tubes de verre dont une extrémité est effilée, et qui servent à prendre une certaine quantité de liquide, en aspirant par la partie supérieure, tandis que la pointe effilée trempe dans le liquide.

La pipette peut être jaugée ou divisée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètre cube.

La forme la plus simple de la pipette est le tube droit, (fig. 163). On donne une plus grande contenance à la pipette en lui donnant les formes représentées dans les figures 164, 165 et 166.

La figure 167 montre une pipette à tube recourbé; cette disposition permet d'introduire des liquides dans les éprouvettes à gaz sur le mercure. La pipette de la figure 168, dont le tube recourbé est plus long que le précédent, est employée pour remplir les tubes à gaz sans laisser de bulles d'air. Enfin, dans les analyses eudiométriques, on emploie la pipette de Doyère (fig. 169) ou la pipette de M. Berthelot (fig. 170).

Pissettes. — On donne le nom de pissettes à des flacons ou à des ballons fonds-plats, contenant de l'eau distillée destinée principalement à faire le lavage des précipités sur les filtres. Ces flacons ou ces fonds-plats doivent avoir deux tubulures ou un bouchon percé de deux trous par lesquels passent deux tubes courbés à angle plus ou moins ouvert, et dont l'un est effilé à son extrémité extérieure; ordinairement ce dernier tube plonge presque jusqu'au fond de la pissette, de telle sorte qu'en soufflant avec la bouche par l'autre tube, la pression qui s'exerce sur le liquide force celui-ci à monter dans le tube et à sortir par sa pointe effilée.

La figure 171 (pl. XXVI) (2), montre une pissette faite avec un flacon à deux

(1) La planche XXV contient les figures 153 à 170 inclusivement.
(2) La planche XXVI contient les figures 171 à 182 inclusivement.

tubulures, et une pissette faite avec un fond-plat. La première de ces pissettes ne peut être chauffée ; le liquide de l'autre, au contraire, peut être porté à l'ébullition ; dans ce but le col de cette dernière est garni d'une substance non conductrice de la chaleur (corde, paille, bouchon) qui protège la main de l'opérateur.

La figure 172 montre une pissette destinée à faire des lavages continus ; cette pissette fait fonction de flacon de Mariotte, et le liquide qu'elle contient ne peut s'écouler par le tube qui plonge dans l'entonnoir où se fait le lavage, que lorsque l'extrémité extérieure de ce tube se trouve découverte par le liquide de l'entonnoir.

Presses. — Quelques laboratoires possèdent encore de grandes presses en bois ou en fer, mais dans tous on fait usage aujourd'hui de la petite presse à main dont nous donnons le modèle dans la figure 173.

Récipients florentins. — Le récipient florentin est un vase en verre destiné à recueillir les huiles essentielles dans la distillation des substances végétales en présence de l'eau. C'est un fond-plat ou un bocal droit, portant à la base un tubulure en forme de tube allongé et recourbé en col de cygne (fig. 174 et 175). La vapeur d'eau qui entraîne les essences dans la distillation vient se condenser avec elles dans le vase, et comme elle est plus lourde que les essences, elle se maintient au fond de l'appareil et finit par s'écouler peu à peu par le col de cygne, tandis que l'essence surnage dans le récipient et s'y concentre.

La figure 176 montre une nouvelle disposition que l'on donne au récipient florentin ; cet appareil se compose d'une allonge fermée à sa base et portant latéralement une tubulure munie d'un tube en col de cygne ; les produits de la distillation viennent d'abord se rendre dans un tube effilé dans lequel se concentre l'essence ; celle-ci ne pouvant plus se répandre et occuper une grande surface comme cela a lieu dans le récipient florentin ordinaire, est plus facile à recueillir. Avant de recevoir les produits de la distillation, on doit remplir cet appareil d'eau jusqu'au-dessus de la pointe effilée du tube intérieur pour éviter que les premières portions d'essence ne se répandent dans l'allonge.

Régulateurs a gaz. — Depuis que l'usage du gaz est devenu général comme moyen de chauffage dans les laboratoires, on s'est préoccupé de trouver des appareils propres à régulariser l'écoulement du gaz, dont la pression, dans les conditions ordinaires, varie presque à chaque instant, ce qui nécessite une surveillance incessante lorsqu'il s'agit d'entretenir des températures constantes dans des milieux donnés.

On connaît aujourd'hui un grand nombre de régulateurs, mais nous ne mentionnerons ici que les plus nouveaux. En général, le jeu de ces régulateurs est basé, soit sur la compression qu'un liquide quelconque, mercure, eau, etc., vient exercer par suite de sa dilatation sous l'influence de la chaleur, sur des membranes de caoutchouc qui servent alors d'obturateurs à l'entrée du gaz ; soit sur la simple dilatation du liquide qui vient lui-même fermer graduellement le tube d'arrivée. Enfin on remplace dans quelques régulateurs la force de dila-

tation des liquides par une compression graduée exercée sur les membranes à l'aide de poids, de la vapeur d'eau ou de la dilatation des gaz.

La figure 177 représente le régulateur dont l'idée première est due à Bunsen. Dans cet instrument une bulle d'air est emprisonnée dans du mercure; cette bulle d'air, en se dilatant sous l'influence de la chaleur, soulève le mercure qui vient fermer l'ouverture du tube O, et diminuer ainsi la quantité de gaz qui s'écoule ; ce tube étant mobile, on peut préalablement lui donner telle position correspondant à peu près aux températures qu'on désire atteindre. Ce régulateur est moins sensible que celui de la figure 178, que l'on doit à M. Schlœsing. Le réservoir à mercure de cet instrument étant plongé dans l'enceinte chauffée, le mercure se dilate et s'élève verticalement dans le tube à entonnoir qui le surmonte et dont on maintient ouvert le robinet en verre; lorsque la température qu'on désire atteindre est obtenue, on ferme le robinet ; à partir de ce moment, la dilatation du mercure se fait dans le tube latéral de l'instrument et la pression qui en résulte s'exerce sur une membrane de caoutchouc placée à l'extrémité de ce tube. Cette membrane se gonfle et vient diminuer peu à peu l'ouverture d'arrivée du gaz F, ce qui détermine bientôt un abaissement de la température et une contraction du mercure ; cette dernière ramène la membrane dans sa première position, ce qui livre passage à une plus grande quantité de gaz et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il y ait équilibre.

La figure 179 est un régulateur de M. d'Arsonval : la tubulure 1 de cet instrument est mise en relation avec le liquide dilatable d'un réservoir renfermé dans l'enceinte chauffée. Tant que le robinet 6 est ouvert, la température s'élève et le liquide vient s'accumuler dans l'entonnoir qui surmonte ce robinet, mais si l'on ferme ce dernier, le liquide dilaté vient exercer sa pression sur une membrane de caoutchouc et celle-ci diminue l'arrivée du gaz qui se fait par les tubes 3 et 4, ce dernier pouvant servir de tube de sûreté. Le gaz se rend au brûleur par la tubulure 5.

Le régulateur de la figure 180, dû également à M. d'Arsonval, est applicable aux générateurs de vapeur chauffés au gaz, et dans lesquels on veut, sans danger d'explosion, entretenir une pression constante.

Dans cet instrument, la membrane est recouverte par un galet, 2, qui glisse librement dans la boîte à gaz et que surmonte une tige, 5, qui lui transmet la pression exercée par le contrepoids 6, agissant par l'intermédiaire d'un levier articulé. La membrane se trouve chargée de la sorte comme une véritable soupape de sûreté ; sa face inférieure est mise par le tube 1 en communication avec la vapeur. Le gaz arrive par le tube 3, et va au brûleur par le tube 4.

Le galet étant chargé pour se soulever à cinq atmosphères par exemple, tant que cette pression n'est pas atteinte, le gaz afflue au brûleur ; mais lorsqu'on arrive à cinq atmosphères, le galet est soulevé par la pression de la vapeur et règle alors l'écoulement du gaz.

Ce dernier régulateur ne pouvant servir à la régularisation des températures élevées, M. d'Arsonval a inventé le régulateur présenté dans la figure 181, qu'on peut appeler un *thermo-régulateur*, car cet instrument est en même temps un thermomètre à air qui indique la température obtenue tout en contrôlant sa marche à chaque instant.

Dans cet instrument, la masse régulatrice est un gaz ; l'air atmosphérique, la masse et le volume de l'air restent constants ; les variations de pression que lui font éprouver les changements de température, servent à la régularisation. L'instrument se compose de trois parties : 1° le réservoir à air destiné à plonger dans le milieu dont on veut régler la température ; 2° le manomètre, 8, qui indique la pression de l'air enfermé dans le réservoir, en même temps que la température ; 3° le régulateur proprement dit qui agit sur le passage du gaz se rendant au brûleur. Ce régulateur ressemble au précédent, avec cette seule différence qu'il obéit à des pressions d'air et non de vapeur.

Lorsque le manomètre montre qu'on a atteint la température désirée, il suffit de faire glisser le contrepoids 6, jusqu'à ce que la membrane se soulève sous la pression de l'air et réduise le feu.

Siphons. — On se sert dans les laboratoires des différents siphons en verre qui sont représentés dans la figure 182. A part le siphon simple A, tous les autres s'amorcent en aspirant par l'extrémité du tube latéral, et en bouchant avec le doigt la longue branche, sauf le siphon C qui porte un robinet à cet effet et qui peut, lorsque le robinet est fermé, rester ensuite indéfiniment amorcé.

Lorsque les liquides que l'on veut siphoner dégagent des vapeurs nuisibles à l'économie, au lieu d'aspirer avec la bouche pour amorcer, on ajuste au tube latéral une poire en caoutchouc à faire le vide.

Souffleries et trompes. — Dans certaines opérations, il est nécessaire d'activer la combustion, et anciennement on se servait à cet effet de soufflets de forges à demeure ; plus tard d'Enfer invente ses souffleries portatives, qui portent son nom et qui se manœuvrent à l'aide d'un levier ou d'une pédale comme on le voit dans la lampe d'émailleur (fig. 122, pl. XXI). De nos jours, ces souffleries sont remplacées avec avantage par la pompe foulante de Wiesnegg (fig. 183, pl. XXVII) (1). Dans cette pompe l'air, comprimé sous pression de 70 centimètres de mercure, est envoyé dans un réservoir d'une contenance d'environ 30 fois la capacité du corps de pompe. L'air ainsi régularisé dans son passage à travers ce matelas élastique, est envoyé dans les appareils.

Ces différentes souffleries ne peuvent être manœuvrées qu'à l'aide de bras d'hommes ; il n'en est plus de même avec les *trompes* ou *souffleries hydrauliques* dont l'idée première, due à M. Sainte-Claire Deville, est empruntée à la trompe catalane, dans laquelle la soufflerie est produite par l'entraînement de l'air par une colonne d'eau déterminée. M. Damoiseau a réduit les dimensions de la trompe de M. Sainte-Claire Deville, en s'appuyant non plus sur le poids de la colonne liquide, mais sur sa vitesse d'écoulement se faisant par un ajutage conique sous sa pression maxima. La trompe de M. Damoiseau est représentée dans la figure 184.

On doit à M. Wiesnegg une soufflerie (fig. 185) dans laquelle la colonne liquide est remplacée par un jet de vapeur, et avec laquelle on peut obtenir autant d'air comprimé qu'on le désire sous pression absolument fixe. Cet instrument

(1) La planche XXVII contient les figures 183 à 193 inclusivement.

se compose d'un générateur à vapeur à circulation rapide, chauffé au gaz. La pression de la vapeur est rendue constante, et la combustion proportionnée à son débit par un régulateur de pression d'Arsonval, ou autre. Les cônes d'entraînement d'air de ce générateur sont de M. de Romilly.

Le condensateur de la vapeur est un serpentin ordinaire, muni d'un réservoir où s'accumule l'eau condensée qui servira de nouveau à garnir la chaudière, ce qui évite les incrustations. Enfin un régulateur à compression, adapté au condensateur, permet de régler automatiquement le débit d'eau froide destiné à la condensation de la vapeur.

Supports. — Les supports employés dans les laboratoires sont en bois, en fer ou en cuivre ; leurs formes sont très variées.

Les plus simples supports sont les briques et les petits billots en bois comme on le voit, (fig. 186) dans l'appareil employé à préparer le phosphure d'hydrogène liquide.

Les figures 187, 188, 189 et 190 montrent les principaux supports en bois ; les figures 191, 192, 193 et 194, les principaux supports métalliques, simples et articulés, et les figures 195, 196, 197 et 198, (pl. XXVIII) (1), des supports à tubes bouchés, à pipettes graduées et à égoutter la verrerie.

Triangles. — Les triangles sont destinés à mettre à l'abri du contact du feu les divers appareils et à faciliter le tirage des fourneaux : ces triangles sont en fer plat ou en fer rond (fig. 211).

On fabrique, avec du fil de fer ou du fil de cuivre, de petits triangles (fig. 212), qui servent à supporter des entonnoirs ou de petites capsules. On garnit souvent ces triangles avec des tuyaux de pipes, pour protéger le métal de l'action du feu, et aussi pour garantir les creusets de platine ou d'argent du contact du métal qui les supporte, lorsqu'on les chauffe ; mais ces triangles garnis ont l'inconvénient d'absorber trop de chaleur et de refroidir par conséquent la température. Il est préférable d'employer, pour la calcination des creusets métalliques, un triangle percé de petits trous dans lesquels entre un fil de platine croisé (fig. 213), ou le support ordinaire dont l'anneau, percé également de trous, est garni d'un fil de platine qui forme triangle (fig. 214) ; des lames ou des fils de platine réunissent deux à deux les côtés du triangle, en forme d'anneaux à glissement libre, et permettent d'agrandir ou de rapetisser le triangle selon la grosseur des creusets.

Tubes. — Les tubes qu'on emploie dans les opérations de chimie sont très variés de formes ; il sont ordinairement en verre, en porcelaine, en terre ou en fer.

En dehors des tubes droits de verre blanc, de verre vert, de porcelaine et de terre, les principaux tubes sont :

Les tubes abducteurs (fig. 199).

Les tubes bouchés droits, représentés dans les figures 195 et 196 ; et les tubes bouchés doublement coudés (fig. 200).

(1) La planche XXVIII contient les figures 194 à 216 inclusivement.

Les tubes de caoutchouc ;

Les tubes à dessiccation (fig. 201) ;

Les tubes en fer à fermeture vissée pour le chauffage sous pression des matières organiques, soit dans un bain d'huile (fig. 202), soit dans un bain d'air (fig. 203), soit directement et par rayonnement (fig. 204 et 205), et le long tube en fer de M. Cloëz, qui sert d'une manière permanente aux analyses organiques ;

Le tube à boule de Liebig (fig. 206) ;

Le tube pour la liquifaction du gaz sulfureux (fig. 207) ;

Les tubes de sûreté, droits, en S à boule et à cylindre et de Welter (fig. 208) ;

Les tubes en U et en V (fig. 209) ;

Le tube de Will et Warentrapp pour le dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque (fig. 210) ;

Valets. — On donne le nom de *valets* à des couronnes tressées en paille ou en jonc, sur lesquelles on pose les ballons et les capsules (fig. 215). Pour les appareils de petite dimension on fait usage de ronds de serviettes.

Vases a filtration. — La figure 216 montre la forme des vases à filtration qu'on emploie pour recueillir les liquides filtrés. Ces vases se vendent par série ; ils sont ordinairement en verre de Bohême très mince, et pouvant aller au feu.

Vases gradués. — Tous les vases de verre peuvent être jaugés ou gradués, en litres, en centimètres cubes ou en dixièmes de centimètre cube. Ainsi nous avons mentionné déjà les ballons jaugés, les cloches divisées, les éprouvettes et les pipettes graduées, etc. ; il nous reste à parler des *burettes graduées*, qui sont des instruments de première importance pour exécuter les analyses dites par voie volumétrique.

C'est Descroizille qui le premier proposa de remplacer, dans l'analyse des alcalis, les poids par les volumes, et l'alcalimétrie a été le point de départ de la méthode volumétrique appliquée de nos jours à presque toutes les substances.

On doit à Gay-Lussac la première burette graduée, burette qui porte son nom (fig. 217, pl. XXIX) (1). Aujourd'hui il existe un grand nombre de burettes graduées qui ne varient que dans la forme (fig. 218, 219, 220); la burette droite de Mohr avec pince d'acier ou robinet maintenue par un support (fig. 221), et la burette de M. Mangon, (fig. 222). Cette dernière burette se manœuvre à l'aide d'une pression d'air qu'on détermine au moyen d'une poire de caoutchouc, et qui se transmet par le support creux AB, qui maintient la burette et avec laquelle il est relié par un tube de caoutchouc.

Vases a précipiter et a saturation. — Ces vases qui sont représentés dans la figure 223, sont en verre blanc ordinaire à bec ou sans bec, droits ou coniques ; ils sont sujets à se casser sous l'influence de la chaleur.

(1) La planche XXIX contient les figures 217 à 234 inclusivement.

Après avoir décrit presque tous les ustensiles et appareils d'un laboratoire, nous terminerons cette description en donnant ici les principaux appareils montés.

Figure 224. — Appareil à faire l'hydrogène ; le flacon contient de l'eau, du zinc et de l'acide sulfurique Cet appareil sert également pour la préparation du bioxyde d'azote, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique.

Figure 225. — Même appareil disposé pour montrer que l'hydrogène, en brûlant, produit de l'eau.

Figure 226. — Appareil à hydrogène avec un tube effilé doublement coudé, servant à montrer que la flamme de l'hydrogène est peu éclairante, et pour faire l'expérience de l'harmonica chimique.

Figure 227. — Appareil à hydrogène sec pour démontrer que sous l'influence de la chaleur ce gaz réduit les oxydes à l'état métallique avec dégagement de vapeur d'eau, et les chlorures avec production de gaz chlorhydrique.

Figure 228. — Appareil à hydrogène transformé en appareil de Marsh : le gros tube contient du coton ; une partie du tube de dégagement est entourée de clinquant pour être chauffée par une grille à analyse.

Figure 229. — Cet appareil sert à obtenir de l'hydrogène par la décomposition de la vapeur d'eau par du fer chauffé au rouge ; on retrouve dans le tube après l'expérience de l'oxyde de fer magnétique.

Le même appareil sert à démontrer que la vapeur d'eau est nécessaire, pour que la décomposition du carbonate de chaux chauffé en vase clos soit complète, l'acide carbonique étant entraîné par la vapeur au fur et à mesure qu'il se produit. Enfin on l'emploie aussi pour soumettre les corps à l'action de certaines vapeurs ; dans ce cas, l'eau de la cornue est remplacée par le liquide qui doit fournir la vapeur.

Figure 230. — Appareil pour la préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse ; on remplace souvent la cornue de cet appareil par un petit ballon.

On emploie ce même appareil pour préparer l'hydrogène protocarboné, en aisant réagir un excès d'alcali sur de l'acétate de soude desséché.

Figure 231. — Appareil pour la préparation de l'oxygène par la calcination du peroxyde de manganèse.

Figure 232. — Appareil pour la préparation ds l'oxygène par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Dans cette figure le gaz est reçu sous une cloche à robinet, qui permet de recueillir ce gaz dans une vessie également à robinet.

Figure 233. — Appareil à oxygène et à hydrogène pour obtenir la fusion du platine, et pour produire la lumière oxyhydrique.

Figure 234. — Le même appareil dans lequel l'hydrogène est remplacé par du gaz d'éclairage.

Figure 235, planche XXX (1). — Voltamètre disposé pour la décomposition de l'eau par la pile.

Figure 236. — Appareil pour recueillir l'air de l'eau.

Figure 237. — Appareil pour l'analyse de l'eau oxygénée.

(1) La planche XXX contient les figures 235 à 255 inclusivement.

Figure 238. — Cloche disposée sur une cuve à eau pour la préparation de l'azote de l'air par le phosphore.

Figure 239. — Appareil pour préparer l'azote par le passage de l'air purifié et desséché, sur du cuivre chauffé au rouge et qui retient l'oxygène.

Figure 240. — Appareil de Lavoisier pour déterminer la composition de l'air.

Figure 241. — Disposition de l'appareil qui sert à faire l'analyse de l'air par le phosphore à froid, ou par le pyrogallate de potasse.

Figure 242. — Appareil pour l'analyse de l'air par le phosphore à chaud.

On emploie également cet appareil pour faire l'analyse des composés oxygénés de l'azote qui sont gazeux, et des gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique et cyanhydrique.

Figure 243. — Appareil pour la préparation de l'acide azotique fumant.

Figure 244. — Appareil pour la préparation de l'acide hypoazotique.

Figure 245. — Appareil de Kulmann pour démontrer la transformation d'un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène en ammoniaque, sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée.

On démontre la réaction inverse, c'est-à-dire la transformation de l'ammoniaque en eau et en acide azotique, en remplaçant l'hydrogène et le bioxyde d'azote par un courant d'oxygène passant dans le flacon laveur qui, au lieu d'eau pure, contient de l'eau ammoniacale.

Figure 246. — Appareil pour la préparation du protoxyde d'azote.

Figure 247. — Appareil servant à la préparation de l'ammoniaque. Le ballon contient un mélange de sel ammoniac et de chaux vive.

Cet appareil sert également pour préparer l'acide chlorhydrique; on met du sel marin fondu et de l'acide sulfurique dans le ballon.

Figure 248. — Appareil pour la préparation du chlore gazeux. Le ballon contient du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique.

Figure 249. — Appareil pour la préparation du chlore en dissolution. Cet appareil sert également à préparer l'acide chlorhydrique.

Figures 250 et 251. — Ces deux appareils servent à la préparation des chlorures volatils. Pour les chlorures qui se forment à des températures peu élevées, le corps à chlorurer est placé dans une cornue tubulée en verre ; dans le cas contraire, on emploie des cornues tubulées en terre ou en porcelaine.

Figure 252. — Appareil pour la préparation du gaz chlorhydrique, ou du gaz sulfureux.

Figure 253. — Appareil servant à la préparation de l'acide bromhydrique ; le premier coude du tube contient du brome qu'on volatilise, le second renferme des fragments de verre humides, et du phosphore ordinaire. Aujourd'hui on remplace cet appareil par un ballon contenant de l'eau, du brome et du phosphore rouge; la réaction ne se manifeste que lorsqu'on chauffe.

Figure 254. — Appareil pour la préparation de l'acide fluorhydrique. La cornue en plomb contient du spath fluor et de l'acide sulfurique.

Figures 255 et 256 (cette dernière figure dans la planche XXXI) (1). — Ces deux appareils sont employés pour obtenir, à l'aide d'un mélange réfrigérant, la

(1) La planche XXXI contient les figures 256 à 270 inclusivement.

condensation de vapeurs liquéfiables, et principalement du gaz acide sulfureux.

Figure 257. — Appareil pour la théorie de l'acide sulfurique, et la formation des cristaux des chambres de plomb.

Figure 258. — Appareil pour la préparation de l'hydrogène sulfuré par le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique.

Figure 259. — Appareil pour la préparation du phosphore.

Figure 260. — Appareil pour la préparation de l'acide phosphorique anhydre.

Figure 261. — Appareil pour la préparation de l'acide phosphorique hydraté ordinaire.

Figure 262. — Appareil pour préparer l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Le petit ballon contient des boulettes de chaux éteinte renfermant chacune, un fragment de phosphore.

Figure 263. — Appareil pour la préparation de l'oxyde de carbone par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide oxalique cristallisé ; le flacon laveur contient une dissolution de potasse assez concentrée, pour retenir l'acide carbonique qui se forme en même temps que l'oxyde de carbone.

Figure 264. — Appareil pour démontrer la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone, lorsqu'il est en contact avec du charbon porté au rouge.

Figure 265. — Appareil pour montrer l'action réductrice que l'oxyde de carbone exerce sur les oxydes métalliques, en se transformant en acide carbonique ; le tube chauffé contient de l'oxyde de fer.

Figure 266. — Appareil pour la préparation de l'hydrogène bicarboné, à l'aide de l'alcool et de l'acide sulfurique concentré employé en excès.

Figure 267. — Appareil pour la préparation du sulfure de carbone : le tube contient de la braise portée au rouge ; on introduit le soufre en petits fragments, par l'extrémité du tube, que l'on débouche et que l'on rebouche chaque fois.

Figure 268. — Appareil pour la préparation de l'acide cyanhydrique, au moyen du cyanure de mercure bien desséché et de l'acide chlorhydrique concentré. Le gros tube horizontal contient d'abord du marbre qui sature l'acide chlorhydrique entraîné, et qui n'agit point sur l'acide cyanhydrique, puis du chlorure de calcium destiné à dessécher l'acide cyanhydrique.

Figure 269. — Appareil pour préparer l'acide hydrofluosilicique. Le ballon contient un mélange de spath fluor en poudre, de silice et d'acide sulfurique concentré employé en excès. Le fluorure de silicium qui se produit arrive par le tube abducteur *bien sec*, qu'on a préalablement plongé dans un peu de mercure placé au fond du verre, avant d'y verser l'eau destinée à transformer le fluorure de silicium, en silice gélatineuse et en acide hydrofluosilicique.

Figure 270. — Appareil de Gay-Lussac et de Thénard, pour la préparation du potassium, en faisant passer de la potasse fondue et en vapeur, sur du fer chauffé au rouge vif dans un canon de fusil. Le potassium vient se condenser dans de l'huile de naphte contenue dans le récipient en cuivre, placé à l'extrémité de l'appareil. L'éprouvette placée en avant du tube contient du mercure et le tube qui plonge dedans devient un tube de sûreté.

GÉNÉRALITÉS SUR L'EMPLOI DES RÉACTIFS

PAR M. TERREIL

LISTE DES PRINCIPAUX RÉACTIFS

Comme la préparation des réactifs est un des points les plus importants de la chimie expérimentale, je crois devoir présenter ici la liste assez complète des réactifs que nous mettons entre les mains de nos élèves.

M. Terreil a le soin de faire préparer par nos élèves presque tous ces réactifs; on les trouve chez les fabricants de produits chimiques, mais un jeune chimiste doit être en état de les préparer lui-même; c'est ainsi qu'il complète son éducation.

Eau distillée.
Alcool à 100.
Alcool à différents degrés.
Alcool méthylique.
Alcool amylique.
Ether.
Éther acétique.
Mélange d'alcool et d'éther.
Sulfure de carbone.
Protochlorure de carbone.
Chloroforme.
Acétone.
Benzine.
Essence de térébenthine.
Pétroles légers et lourds.
Glycérine.
Oxygène.
Oxygène allotropique (ozone).
Eau oxygénée.
Hydrogène.
Eau de chlore. Chlore gazeux.
Eau iodée.
Teinture d'iode.
Brome.
Eau bromée.
Sulfate d'indigo.
Empois d'amidon.
Teinture de tournesol.
Dissolution de cochenille.
Dissolution de campêche.
Dissolution acide d'acide rosolique.
Violet de méthylaniline.
Dissolution alcoolique de phtaléine.
Papiers bleus et rouges de tournesol.
Papier de curcuma.
Papier de gaude.
Papier de Fernambouc.
Papier amidonné et ioduré.
Papier de tournesol vineux et mi-ioduré de Houzeau.
Papier d'acétate de plomb.
Chlorure de zinc.
Perchlorure de phosphore.
Oxychlorure de phosphore.
Iodures de méthyle et d'éthyle et des autres radicaux alcooliques.
Chlorure de silicium.

ACIDES.

Acide azotique fumant.
Acide azotique du commerce.
Acide azotique nitreux.
Acide chlorhydrique.
Eau régale.
Acide chlorique.
Acide perchlorique.
Acide iodique.
Acide periodique.
Acide iodhydrique.
Acide fluorhydrique.
Acide sulfureux.
Acide sulfurique à 66° et étendu.
Acide sulfurique titré.
Acide sulfurique nitreux.
Acide sulfhydrique.
Acide phosphoreux.
Acide phosphorique anhydre et hydraté.
Acide arsénieux en dissolution dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.
Acide arsénique.
Acide carbonique.
Acide borique.
Acide silicique.
Acide hydrofluosilicique.
Acide cyanhydrique.
Acide oxalique.
Acide acétique.
Acide tartrique.
Acide citrique.
Acide tannique (tannin ou noix de galle).
Acide picrique.

RÉACTIFS PRODUITS PAR LES MÉTAUX.

Potassium.
Amalgame de potassium.
Potasse caustique.
Alcool potassé.
Dissolution alcoolique de potasse.
Chlorure de potassium.
Bromure de potassium.
Iodure de potassium.
Fluorure de potassium.
Monosulfure de potassium.
Sulfhydrate de sulfure de potassium.
Polysulfure de potassium.
Cyanure de potassium.
Sulfocyanure de potassium.
Ferrocyanure de potassium.
Ferricyanure de potassium.
Azotate de potasse.
Azotite de potasse.
Chlorate de potasse.
Perchlorate de potasse.
Hypochlorite de potasse.
Sulfite de potasse.
Bisulfite de potasse.
Sulfate de potasse.
Bisulfate de potasse.
Carbonate de potasse.
Bicarbonate de potasse.
Silicate de potasse.
Oxalate de potasse.
Acétate de potasse.
Tartrate de potasse.
Bitartrate de potasse.
Manganate de potasse.
Permanganate de potasse.
Chromate neutre de potasse.
Bichromate de potasse.
Biméta-antimoniate de potasse.

Sodium.
Amalgame de sodium.
Soude caustique.
Alcool sodé.
Dissolution alcoolique de soude.
Chlorure de sodium.
Bromure de sodium.
Iodure de sodium.
Sulfures de sodium.
Azotate de soude.
Azotite de soude.
Perchlorate de soude.
Chlorate de soude.
Hypobromite de soude.
Hyposulfite de soude.
Sulfite de soude.
Bisulfite de soude.
Sulfate de soude.
Bisulfate de soude.
Phosphate de soude.
Pyrophosphate de soude.
Métaphosphate de soude.
Arsénite de soude.
Arséniate de soude.

Carbonate de soude.
Bicarbonate de soude.
Nitroprussiate de soude.
Oxalate de soude.
Acétate de soude.
Borate de soude.
Silicate de soude.
Stannate de soude.
Molybdate de soude.
Tungstate de soude.

Ammoniaque.
Chlorhydrate d'ammoniaque.
Bromhydrate d'ammoniaque.
Iodhydrate d'ammoniaque.
Fluorhydrate d'ammoniaque.
Sulfhydrate d'ammoniaque.
Azotate d'ammoniaque.
Perchlorate d'ammoniaque.
Sulfite d'ammoniaque
Bisulfite d'ammoniaque.
Sulfate d'ammoniaque.
Phosphate d'ammoniaque.
Arséniate d'ammoniaque.
Carbonate d'ammoniaque.
Sesquicarbonate d'ammoniaque.
Bicarbonate d'ammoniaque.
Oxalate d'ammoniaque.
Acétate d'ammoniaque.
Tartrate d'ammoniaque.
Citrate d'ammoniaque.
Bichromate d'ammoniaque.
Molybdate d'ammoniaque.
Tungstate d'ammoniaque.

Baryte caustique.
Hydrate de baryte.
Eau de baryte.
Bioxyde de baryum.
Chlorure de baryum.
Sulfure de baryum.
Azotate de baryte.
Chlorate de baryte
Carbonate de baryte.
Bioxalate de baryte.
Acétate de baryte.

Strontiane caustique.
Hydrate de strontiane.
Eau de strontiane.
Chlorure de strontium.
Azotate de strontiane.
Sulfate de strontiane.
Bioxalate de strontiane.
Chromate de strontiane.

Chaux caustique.
Hydrate de chaux.
Eau de chaux.
Lait de chaux.
Chlorure de calcium.
Fluorure de calcium.
Polysulfure de calcium.
Phosphure de calcium.
Azotate de chaux.
Hypochlorite de chaux.
Chlorate de chaux.
Sulfate de chaux.
Phosphate tribasique de chaux.
Phosphate acide de chaux.
Carbonate de chaux.
Bicarbonate de chaux.
Acétate de chaux.
Sucrate de chaux.

Magnésium.
Magnésie.
Chlorure de magnésium.
Azotate de magnésie.
Sulfate de magnésie.
Dissolution de sulfate de magnésie saturée de sel ammoniac.
Carbonate de magnésie.

Aluminium.
Alumine anhydre.
Alumine en gelée.
Chlorure d'aluminium.
Chlorure d'aluminium et de sodium.
Sulfate d'alumine.
Alun de potasse.
Alun d'ammoniaque.
Acétate d'alumine.

Bioxyde de manganèse.
Chlorure de manganèse.
Azotate de manganèse.
Sulfate de manganèse.
Bioxyde de manganèse et acide sulfurique.

Acide chromique.
Sesquichlorure de chrome.
Alun de chrome.
Acide chloro-chromique.
Bichromate de potasse et acide sulfurique.

Fer.
Protoxyde de fer.
Peroxyde de fer.
Protochlorure de fer.

Perchlorure de fer.
Protosulfure de fer.
Sulfate de protoxyde de fer.
Sulfate de peroxyde de fer.
Acétate de fer.

Nickel.
Chlorure de nickel.
Azotate de nickel.
Sulfate de nickel.
Sels ammoniacaux de nickel.

Cobalt.
Oxyde noir de cobalt.
Azotate de cobalt.
Sulfate de cobalt.
Sels ammoniacaux de cobalt.

Azotate d'urane.
Acétate d'urane.

Zinc.
Oxyde de zinc.
Chlorure de zinc.
Sulfate de zinc.

Cadmium.
Chlorure de cadmium.
Sulfure de cadmium.
Sulfate de cadmium.

Étain.
Oxyde d'étain.
Protochlorure d'étain.
Bichlorure d'étain.
Stannates alcalins.

Antimoine.
Chlorures d'antimoine.
Sulfure d'antimoine.
Antimoniates.

Bismuth.
Azotate de bismuth.
Sous-azotate de bismuth.

Plomb.
Protoxyde de plomb.
Minium.
Acide plombique.
Chlorure de plomb.
Azotate de plomb.
Carbonate de plomb.
Acétate neutre de plomb.
Acétate tribasique de plomb.
Chromate de plomb.
Acide plombique et acide sulfurique.

Cuivre.
Oxydes de cuivre.
Protochlorure de cuivre en dissolution dans l'ammoniaque.
Bichlorure de cuivre.
Azotate de cuivre.
Sulfate de cuivre.
Tartrate cupropotassique.
Azotate et azotite de cuivre en dissolution dans l'ammoniaque.

Mercure.
Oxyde de mercure précipité.
Oxyde de mercure obtenu par la calcination de l'azotate.
Protochlorure de mercure.
Bichlorure de mercure.
Bi-iodure de mercure et de potassium.
Cyanure de mercure.
Azotate au minimum.
Azotate au maximum.

Argent.
Oxyde d'argent.
Azotate d'argent.
Sulfate d'argent.
Sels d'argent contenant des acides organiques.

Or.
Perchlorure d'or.

Platine en éponge, en fils, en plaques.
Bichlorure de platine.

Palladium.
Chlorure de palladium.
Azotate de palladium.

RÉACTIFS POUR LES ESSAIS AU CHALUMEAU.

Borax.
Acide borique.
Sel de phosphore.
Carbonate de soude.
Cyanure de potassium.
Azotate de potasse.
Bisulfate de potasse.
Étain.

Protosulfate de fer,
Azotate de cobalt.
Oxyde de cuivre.
Spath fluor.
Plomb pauvre.
Cendres d'os.
Fil de fer fin.
Oxyde de nickel.
Silice chimique.
Gypse.
Acides sulfurique, chlorhydrique, azotique.
Papiers à réactifs.
Instruments propres au chalumeau.

Les principaux réactifs employés dans les recherches de chimie organique seront décrits dans un article spécial.

On donne le nom de réactifs aux substances qui servent à extraire, à modifier et à caractériser les différents corps.

On suit ordinairement une certaine méthode dans l'emploi des réactifs :

Les dissolvants neutres sont les premiers réactifs dont on fait usage lorsqu'on veut séparer, sans les altérer, les corps les uns des autres.

En traitant de la chimie organique, nous insisterons longuement sur la *Méthode des dissolvants* qui a été découverte par M. Chevreul, et sur le parti que l'illustre chimiste a tiré de cette méthode pour opérer les séparations les plus difficiles et découvrir un grand nombre de corps nouveaux.

Lorsque la dissolution est opérée à l'aide d'un dissolvant neutre, on s'assure immédiatement de son action sur les réactifs colorés.

Après l'action des dissolvants neutres, on fait agir sur les substances insolubles, les acides plus ou moins concentrés et les alcalis caustiques ou carbonatés ou en fusion, qui permettent d'amener à l'état de dissolution les composés que les dissolvants neutres et les acides n'avaient pu dissoudre.

Dans les recherches analytiques, les dissolutions sont soumises à l'action des réactifs, également d'une manière méthodique, basée sur la précipitation des corps par groupes et la séparation des corps de chaque groupe par de nouveaux réactifs; c'est ainsi que s'emploient successivement l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, le carbonate de soude, puis la potasse, l'ammoniaque, etc., pour la reconnaissance des bases, ensuite l'azotate d'argent, le chlorure de baryum et l'acide sulfurique pour distinguer les acides.

Les réactifs doivent être ajoutés aux dissolutions avec précaution et en quantité proportionnelle à la concentration des liqueurs. L'addition par gouttes permet de suivre les différentes phases de l'action du réactif. Quelquefois, au contraire, il est préférable de verser peu à peu la dissolution dans un excès de réactif, pour éviter la formation des sous-sels.

Lorsqu'on ajoute successivement plusieurs réactifs dans une dissolution, il faut tenir compte des actions que ces réactifs peuvent exercer les uns sur les autres.

Nous allons décrire ici les précautions à prendre dans l'emploi des principaux réactifs:

Eau. — L'eau distillée dont on fait usage doit être parfaitement pure ; elle ne doit laisser aucun résidu fixe lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine ; en outre, elle ne doit précipiter par aucun des réactifs indiqués aux essais des eaux. Dans quelques cas, assez rares, l'eau doit même être privée des gaz qu'elle tient en dissolution ; dans ce but on la porte à l'ébullition pendant quelques instants, et si on ne peut l'employer bouillante ou très chaude, il faut la laisser refroidir à l'abri du contact de l'air.

La quantité d'eau à employer doit toujours être proportionnée au poids de la matière à dissoudre. Les dissolutions doivent contenir environ le dixième de leur poids de substance dissoute. Cette condition doit surtout être observée lorsqu'on reprend par l'eau de faibles résidus d'évaporation, ou des produits de fusion dont la masse à dissoudre est peu considérable.

Il est plus facile d'étendre d'eau des dissolutions concentrées, que de concentrer des dissolutions trop étendues.

L'eau sert à purifier, à l'aide de lavages répétés, les précipités insolubles qu'on obtient dans les analyses.

A part quelques exceptions qui seront indiquées, ces lavages doivent être faits avec de l'eau chaude, et doivent être continués jusqu'à ce que l'eau qui filtre soit tout à fait pure, et n'ait plus aucune action sur les réactifs. Dans l'opération du lavage, l'eau doit être versée avec précaution, à l'aide d'une pissette ou d'un tube effilé, de façon à ne point faire jaillir hors du filtre une partie du précipité ; il faut avoir le soin surtout de verser souvent l'eau sur la tranche du filtre pour arriver à un lavage complet.

L'évaporation des dissolutions doit se faire sans jamais atteindre le point d'ébullition du liquide, pour éviter les projections de la dissolution ou l'entraînement des corps volatils, et même celui des corps fixes, par la vapeur d'eau.

Acides. — Les acides sont employés pour caractériser certaines substances et pour dissoudre les corps insolubles dans l'eau et les amener à l'état de sels solubles.

On emploie les acides dans leur plus grand état de concentration lorsque les substances à traiter sont difficilement attaquables ; mais ordinairement les acides doivent être étendus d'eau.

Lorsqu'on traite un corps par un acide, il faut éviter, autant que possible, les effervescences trop vives dues aux dégagements gazeux ; dans le cas où ces effervescences sont inévitables, les attaques doivent se faire dans des fioles à fond plat, ou dans des ballons qu'on incline à 40 ou 45 degrés : de cette façon les projections ne sont plus à craindre.

Après la dissolution de la substance, on procède à l'évaporation de l'excès d'acide employé. Cette évaporation doit être faite avec précaution, et, à moins de circonstances particulières, sans jamais atteindre le point d'ébullition du liquide ; elle doit être poussée aussi loin que possible, presque à siccité, excepté lorsque les corps dissous par l'acide sont insolubles dans l'eau comme les phosphates, les arséniates, etc., et ne peuvent se maintenir en dissolution qu'à l'aide d'un acide. L'évaporation *à sec* devient nécessaire lorsqu'on veut éliminer la silice qui peut exister en dissolution ; dans ce cas, il faut reprendre

le résidu sec une seconde fois par l'acide, pour amener à l'état soluble les corps que la dessication aurait décomposés.

Acide azotique. — L'acide azotique fumant est employé surtout en chimie organique.

L'acide à 4 équivalents d'eau, connu dans le commerce sous le nom d'acide à 40 degrés est employé rarement. L'acide azotique dit à 36 degrés est celui dont on se sert communément pour dissoudre les métaux, les alliages et quelques sulfures; souvent même on l'étend d'une petite quantité d'eau. L'acide azotique étendu d'une grande quantité d'eau sert à dissoudre les carbonates et les phosphates insolubles, les bases alcalino-terreuses, la magnésie, etc.

La quantité d'acide azotique à employer dans les attaques de métaux ou alliages, doit être environ cinq à six fois le poids de la substance à traiter, et l'évaporation de l'excès d'acide ne doit pas être poussée trop loin, car il faut éviter la formation de sous-azotates insolubles dans l'eau.

Quand l'acide azotique réagit sur des métaux qui dégagent ordinairement de l'hydrogène en présence des autres acides, ce dégagement d'hydrogène ne se produit pas, et l'on trouve toujours dans la dissolution de l'ammoniaque à l'état d'azotate.

Les azotates étant tous solubles, une dissolution azotique peut contenir tous les métaux, à l'exception de l'étain et de l'antimoine, qui, sous l'action de l'acide azotique, sont transformés en acides insolubles : l'or, le platine et quelques autres métaux qui accompagnent le platine dans sa mine ne se dissolvent pas dans l'acide azotique.

Il ne faut pas employer l'acide azotique lorsqu'on se propose d'obtenir des dissolutions métalliques, qui doivent être soumises à l'action réductrice du zinc ou des sulfites : dans les cas où l'emploi de cet acide est nécessaire, on doit transformer les azotates formés en sulfates en les chauffant avec un léger excès d'acide sulfurique.

Acide chlorhydrique. — On ne doit faire usage de l'acide chlorhydrique concentré que dans l'attaque des corps difficiles à dissoudre; dans ce cas, l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique augmente beaucoup l'action dissolvante de l'acide chlorhydrique, principalement lorsqu'il s'agit de redissoudre de l'alumine et de l'oxyde de fer qui ont été fortement calcinés.

L'acide chlorhydrique est employé dans les analyses, à différents états de concentration. L'acide chlorhydrique concentré perd, sous l'influence de la chaleur, une grande quantité de son gaz acide, ce qui diminue son pouvoir dissolvant; aussi est-il nécessaire, dans la pratique, d'employer un volume relativement considérable d'acide pour opérer la dissolution complète d'une substance, ou de renouveler plusieurs fois les additions d'acide.

Les dissolutions produites au moyen de l'acide chlorhydrique doivent être évaporées avec de grandes précautions, principalement vers la fin de l'évaporation; il faut éviter dans ce cas les pertes occasionnées par l'entraînement facile des chlorures volatils, tels que les chlorures de fer et d'aluminium, ou la

décomposition de quelques chlorures qui se transforment en oxydes et en acide chlorhydrique.

Eau régale. — L'eau régale se compose ordinairement d'une partie d'acide azotique et de trois parties d'acide chlorhydrique; mais on fait varier ces proportions selon les besoins de l'analyse.

On sait que l'eau régale sert à dissoudre l'or et le platine. C'est un agent de chloruration et de peroxydation énergique. Dans quelques cas on lui substitue le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, qui produit les mêmes résultats et qui évite la présence de l'acide azotique.

Les précautions indiquées pour l'emploi des dissolutions chlorhydriques doivent être observées pour les dissolutions obtenues avec l'eau régale.

Acide sulfurique. — L'état de concentration de l'acide sulfurique, et l'élévation de son point d'ébullition, font que cet acide est rarement employé comme dissolvant, même lorsqu'il est étendu d'eau ; mais en raison de ces mêmes propriétés, l'acide sulfurique sert pour déplacer les autres acides de leurs combinaisons.

Les précautions à observer dans l'emploi de l'acide sulfurique sont les suivantes :

L'acide sulfurique concentré, en raison de sa grande affinité pour l'eau, doit être versé goutte à goutte dans les dissolutions, pour éviter l'élévation trop grande de la température, et les projections qui résulteraient d'une production instantanée de vapeur d'eau.

Il est mieux, dans presque tous les cas d'analyse, de n'employer que de l'acide étendu d'eau et de concentrer ensuite les liqueurs.

On ne doit pas employer l'acide sulfurique en trop grand excès, à cause des difficultés qu'on éprouve ensuite à se débarrasser de cet excès d'acide par volatilisation. La volatilisation de l'acide sulfurique doit s'exécuter sous la hotte d'une bonne cheminée, qui entraîne facilement les vapeurs blanches et épaisses d'acide sulfurique.

Acide acétique. — L'acide acétique est employé pour aciduler les liqueurs lorsqu'on veut éviter la présence des acides minéraux. Si les liqueurs contiennent déjà des acides minéraux libres, on commence par les saturer au moyen d'un léger excès d'ammoniaque ou de carbonate de soude et on sursature ensuite par l'acide acétique. Quelquefois on ajoute à la liqueur acide de l'acétate de soude en excès; la soude contenue dans le sel sature les acides minéraux, tandis que l'acide acétique est mis en liberté ; cette dernière méthode présente cet avantage que l'on peut se procurer plus facilement à l'état de pureté, l'acétate de soude que l'acide acétique ordinaire, qui contient souvent des matières organiques volatiles dont il est difficile de le débarrasser.

L'acide acétique cristallisable est beaucoup plus pur que l'acide ordinaire; on doit donc l'employer de préférence à ce dernier, soit concentré soit étendu d'eau.

Alcalis caustiques. — La potasse et la soude caustiques sont des réactifs précieux dans l'analyse chimique. Ces deux bases doivent être très pures, exemptes surtout de silice et d'alumine; dans les analyses on doit rejeter la potasse et la soude dites à la chaux qui sont toujours impures, et ne faire usage que de potasse ou de soude à l'alcool. On peut obtenir des dissolutions de potasse très pures en décomposant le sulfate de potasse pour de l'hydrate de baryte.

Ordinairement, dans les attaques, on donne la préférence à la potasse sur la soude, à cause de sa plus grande énergie. Les alcalis caustiques ainsi que leurs dissolutions doivent être conservés à l'abri de l'air, car ils absorbent facilement l'acide carbonique; ces alcalis sont employés pour doser le gaz carbonique dans les mélanges gazeux et dans les analyses élémentaires des matières organiques.

Les alcalis caustiques, à l'état solide, sont employés pour désagréger et attaquer les silicates au creuset d'argent; dans cette opération, ces alcalis doivent être chauffés avec précaution, jusqu'à ce qu'ils aient perdu leur eau d'hydratation, et qu'ils soient en fusion tranquille, pour éviter les projections déterminées par la vive effervescence due au dégagement de la vapeur d'eau.

On remplace souvent les alcalis caustiques par leurs carbonates, pour attaquer les silicates; mais dans ce cas l'opération nécessite une température beaucoup plus élevée pour obtenir la fusion du carbonate alcalin; en outre elle doit être faite dans un creuset de platine. Les carbonates alcalins présentent l'inconvénient de produire une très vive effervescence, lorsqu'on reprend la masse fondue par l'eau et par l'acide chlorhydrique.

Les dissolutions rendues alcalines par la potasse ou la soude doivent être assez étendues d'eau, lorsqu'on doit les filtrer; sous l'action des alcalis concentrés, le papier à filtre se contracte et la filtration devient impossible.

Une liqueur qui doit son alcalinité à de la potasse ou à de la soude, peut contenir tous les métaux qui en s'oxydant forment des acides tels que l'aluminium, le chrome, le manganèse, le zinc, l'étain, le plomb, l'antimoine, le tungstène, le molybdène, etc.

Ammoniaque. — L'ammoniaque sert particulièrement à saturer les liqueurs acides, à précipiter un grand nombre d'oxydes métalliques, et aussi dans la séparation des oxydes, pour retenir en dissolution quelques oxydes solubles dans ce réactif.

Certains oxydes ne deviennent entièrement solubles dans l'ammoniaque qu'en présence des sels ammoniacaux; aussi une dissolution neutre peut produire un précipité par l'ammoniaque, qu'elle ne donnerait point si la liqueur était acide.

Une dissolution qui doit son alcalinité à l'ammoniaque, peut contenir les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, et en outre la magnésie, des traces d'alumine, de manganèse, du protoxyde de fer, du cobalt, du nickel, du zinc, du cadmium, du cuivre, de l'argent et les acides chromique, tungstique, molybdique et vanadique.

Si la liqueur contient du carbonate d'ammoniaque, elle peut encore contenir de la glucine et de l'urane.

Hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré s'emploie à l'état de courant

gazeux ou de dissolution dans l'eau. La dissolution d'hydrogène sulfuré est peu concentrée, elle ne contient en effet que trois fois environ son volume de ce gaz ; aussi ne sert-elle que pour constater, dans les analyses, la présence des métaux précipitables par ce réactif ; elle doit être employée en quantité relativement considérable par rapport à la liqueur soumise à l'examen. Cette dissolution s'altérant assez rapidement au contact de l'air doit être renouvelée souvent.

L'hydrogène sulfuré, à l'état gazeux, sert à précipiter quelques métaux à l'état de sulfures ; il est quelquefois aussi employé comme agent de réduction.

Les dissolutions sur lesquelles on doit faire réagir l'hydrogène sulfuré, doivent être assez étendues d'eau et peu acides.

Avant de précipiter les métaux à l'état de sulfures, l'hydrogène sulfuré commence par agir comme corps réducteur, en produisant de l'eau et un dépôt de soufre ; il ramène le fer au minimum d'oxydation ; il réduit l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome, l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux et le précipite ensuite à l'état de sulfure ; il est aussi décomposé par les acides oxydants. Souvent ces réductions sont lentes à s'effectuer ; elles demandent, pour être complètes, le contact prolongé de l'hydrogène sulfuré avec la dissolution : on introduit alors la liqueur dans une fiole, on la sature de gaz hydrogène sulfuré, on bouche la fiole, on agite, et lorsque l'odeur sulfhydrique a disparu, on sature de nouveau la liqueur par l'acide sulfhydrique, et on répète cette opération jusqu'à ce que l'odeur sulfureuse se maintienne après plusieurs heures de contact.

On peut éviter cette décomposition lente de l'hydrogène sulfuré en réduisant préalablement tous les corps qui agissent sur ce réactif : on chauffe la dissolution acidifiée par l'acide chlorhydrique et on y ajoute du sulfite de soude qui passe à l'état de sulfate.

L'hydrogène sulfuré étant peu soluble dans l'eau, le courant de ce gaz ne doit pas être trop rapide.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Le sulfhydrate d'ammoniaque est un des réactifs dont l'emploi demande la plus grande attention. Ce corps agit à la fois par son soufre et par son ammoniaque : on sait également que les acides le décomposent en sels ammoniacaux, et en hydrogène sulfuré qui est accompagné quelquefois d'un abondant dépôt de soufre ; c'est pour cette raison qu'il ne faut pas verser du sulfhydrate d'ammoniaque dans les liqueurs acides ; on doit préalablement sursaturer les acides libres par de l'ammoniaque, sans se préoccuper du précipité que cette base pourrait produire dans la liqueur.

Le sulfhydrate d'ammoniaque s'altère assez rapidement au contact de l'air : il est sensiblement incolore au moment où il vient d'être préparé, il jaunit de plus en plus en se transformant en polysulfure, qui dissout plus facilement les sulfures métalliques que le monosulfure d'ammonium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout très facilement les sulfures acides pour former des sulfosels.

Mais il peut dissoudre aussi une certaine quantité des sulfures indiqués comme étant insolubles dans ce réactif, et principalement le sulfure de nickel.

Cette dissolution est d'autant plus facile que la liqueur renferme plus de sels ammoniacaux et que le sulfhydrate est de préparation plus ancienne.

Le sulfhydrate d'ammoniaque qui possède un pouvoir de précipitation considérable est employé souvent en quantité trop considérable. En analyse qualitative il est convenable d'employer ce réactif goutte à goutte et après chaque addition, de s'assurer que la précipitation est complète.

Dans ce but, on dépose, avec un agitateur, une goutte de la liqueur précipitée sur du papier à filtrer, la goutte liquide s'étale alors en laissant à son centre le précipité de sulfure, on trempe ensuite l'extrémité de l'agitateur dans le sulfhydrate et on l'applique sur la partie mouillée du papier; si la précipitation a été complète, il ne se produit aucune réaction.

Lorsque la quantité de sulfhydrate a été suffisante, la liqueur séparée par filtration des sulfures doit être incolore; dans le cas contraire, elle est colorée en jaune.

Dans l'analyse quantitative il est mieux de ne pas employer le sulfhydrate d'ammoniaque préparé d'avance. On sursature la liqueur soumise à l'analyse par un léger excès d'ammoniaque, et l'on y fait arrriver ensuite un courant d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions le précipité ne se redissout jamais dans l'excès de sulfhydrate, même lorsqu'il contient du nickel. Lorsqu'on ne voit aucun inconvénient à introduire de la soude ou de la potasse dans les liqueurs, on peut remplacer le sulfhydrate d'ammoniaque par les monosulfures de sodium ou de potassium.

Carbonate de soude. — Le carbonate de soude est un réactif qui sert souvent en analyse minérale; son emploi exige peu de précautions; seulement i faut s'assurer, à l'aide du papier tournesol, que les acides libres de la liqueur sont saturés, et que le réactif est ajouté en léger excès, ce qui est indiqué à la coloration bleue que prend le papier rouge de tournesol; dans cet emploi du carbonate, il ne faut pas oublier qu'il peut se former du bicarbonate de soude par l'action de l'acide carbonique mis en liberté par la saturation des acides libres, et que le bicarbonate de soude peut retenir en dissolution certains carbonates insolubles dans l'eau; on doit donc, dans tous les cas, porter la liqueur à l'ébullition pour décomposer les bicarbonates. On doit également faire bouillir les liqueurs auxquelles on a ajouté du carbonate de soude, lorsque ces liqueurs contiennent des sels ammoniacaux, et maintenir l'ébullition tant qu'il se dégage du carbonate d'ammoniaque que l'on reconnaît à son odeur.

Le carbonate de soude sec est employé pour attaquer les silicates au creuset de platine; mais il est préférable, comme nous l'avons dit plus haut, de lui substituer la potasse caustique fondue au creuset d'argent, qui demande moins de chaleur pour fondre, qui désagrège plus rapidement les silicates, et qui ne présente pas l'inconvénient de produire une vive effervescence lorsqu'on reprend la masse fondue par les acides.

Le carbonate de soude pur et sec est un des principaux réactifs employés dans les essais au chalumeau; il sert de fondant réducteur.

On doit s'assurer de sa pureté en le chauffant pendant quelque temps sur le

charbon dans la flamme réductrice ; la masse fondue mise sur la lame d'argent avec quelques gouttes d'eau, ne doit point noircir le métal.

Ferro et ferricyanure de potassium. — Ces deux réactifs servent à déterminer la nature des métaux en dissolution qui forment avec ces deux réactifs des précipités différemment colorés : ils ne doivent être employés que dans des liqueurs neutres ou légèrement acides ; ils ne produisent aucune action marquée dans les liqueurs alcalines. Ajoutés à des liquides acides, ils peuvent être décomposés et donner naissance à des réactions qui n'ont pour cause que cette décomposition.

Azotate d'argent. — L'azotate d'argent est un des réactifs les plus importants : il sert à caractériser la nature des acides qui existent dans une liqueur. Sa dissolution doit être neutre ; elle ne doit être ajoutée aux liqueurs qui contiennent des alcalis libres, qu'après leur saturation par l'acide azotique ; un excès d'acide azotique dissout à froid les précipités qui se sont formés ; pour retrouver ces composés insolubles, on sature l'excès d'acide par de l'ammoniaque ; mais comme cette base possède également la propriété de redissoudre les sels d'argent insolubles, on évapore doucement à sec, ou bien on fait bouillir la liqueur un temps suffisant pour chasser l'excès d'ammoniaque et rendre aux composés d'argent leur insolubilité.

La dissolution de l'azotate d'argent dans l'ammoniaque étendue, est un excellent réactif qui sert à précipiter le soufre, le phosphore et l'arsenic qui se dégagent, sous forme de composés hydrogénés gazeux, dans l'attaque des fontes et des aciers par les acides.

Chlorure de baryum et sels de baryte solubles. — Le chlorure de baryum et les sels de baryte solubles servent comme l'azotate d'argent pour caractériser les acides en dissolution, et principalement l'acide sulfurique. C'est ordinairement le chlorure qu'on emploie pour cet usage ; mais lorsqu'on ne veut pas introduire de chlore dans la liqueur, on remplace le chlorure par l'azotate de baryte ou par l'acétate de baryte.

Les sels de baryte doivent être versés dans des liqueurs neutres, et non dans des liqueurs alcalines; l'alcali libre doit être saturé par l'acide azotique.

acide azotique, même en léger excès, dissout les composés insolubles formés par la baryte, à l'exception du sulfate et du séléniate ; il ne faut pas oublier que les sels de baryte solubles sont presque insolubles dans les acides azotique et chlorhydrique, et qu'ils se précipitent dans les liqueurs trop acides.

Oxalate d'ammoniaque. — Ce réactif est employé spécialement pour précipiter et doser la chaux. Il ne doit être ajouté que dans des liqueurs neutres ou alcalines en raison de la solubilité de l'oxalate de chaux dans les acides forts. Lorsqu'il est indispensable de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans une liqueur acide, l'acide contenu dans la dissolution doit être l'acide acétique, qui ne dissout pas le précipité ; on commence donc par saturer les autres acides libres par de l'ammoniaque, puis on sursature par un léger excès d'acide

acétique, on peut aussi ajouter à la dissolution un grand excès d'acétate de soude; dans ce cas la soude sature les acides libres, tandis que l'acide acétique devient libre.

Oxygène. — L'oxygène sert à doser l'hydrogène et les gaz hydrocarburés; il sert aussi à transformer l'oxyde de carbone en acide carbonique.

L'oxygène est employé comme comburant dans les analyses des matières organiques difficiles à brûler.

Dans les réactions chimiques, l'oxygène est ordinairement remplacé par les oxydants, qui sont l'acide azotique, l'acide chromique, l'eau oxygénée, les bioxydes de manganèse, de plomb et de baryum, le chlorate de potasse en présence des acides, le permanganate de potasse, les chromates alcalins, etc. L'eau en présence du chlore et du brome peut agir comme oxydant à la température ordinaire.

Lorsqu'on veut produire des oxydations par voie sèche, on peut également remplacer l'oxygène gazeux par des composés oxydants comme le nitre et les nitrates, le chlorate de potasse, l'hydrate de potasse, l'oxyde de cuivre, etc.

Hydrogène. — L'hydrogène gazeux que l'on caractérise à l'aide de l'oxygène devient à son tour le réactif de l'oxygène dans les mélanges gazeux. On sait que dans les deux cas, la présence de ces gaz se manifeste par une détonation et une diminution du volume du mélange gazeux, qui indique les proportions des deux gaz, puisque ceux-ci se combinent toujours dans le rapport de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

Lorsque la quantité du mélange détonant n'est qu'une légère fraction du volume du mélange gazeux, la réaction n'a plus lieu et la présence de l'hydrogène ou de l'oxygène passerait inaperçue, si on n'ajoutait pas une certaine quantité de gaz tonnant provenant de la décomposition de l'eau par la pile, qui entraîne par sa détonation le premier mélange qui, seul, ne détonait pas.

L'hydrogène est un des plus puissants réducteurs; mais à l'état gazeux il n'agit comme tel qu'à une température élevée : c'est ainsi qu'au rouge et audessus du rouge, il réduit à l'état métallique un grand nombre d'oxydes et de chlorures.

Pris au contraire, à *l'état naissant*, l'hydrogène agit comme agent réducteur à toutes les températures. Les composés les plus employés pour produire l'hydrogène à l'état naissant sont : le zinc ou le fer en présence des acides, les amalgames de potassium ou de sodium, l'acide sulfhydrique, les sulfures, l'acide iodhydrique, etc.

Chlore. — Le chlore en dissolution dans l'eau sert à reconnaître le brome et de l'iode qu'il déplace facilement de leurs combinaisons; mais il faut éviter d'en employer un excès, car le chlore se combine aussi avec le brome ou l'iode mis en liberté pour former des chlorures qui ne présentent plus les caractères des deux métalloïdes à l'état libre.

On emploie également la dissolution de chlore comme corps oxydant; dans ce cas l'eau est décomposée, son hydrogène s'unit au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, et son oxygène se porte sur les corps à oxyder.

L'eau de chlore s'altère assez rapidement, surtout sous l'influence de la lumière; le chlore décompose l'eau en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique.

Le chlore gazeux sert à transformer en chlorures les métaux et les métalloïdes; on obtient des chlorures anhydres, en faisant réagir, au rouge, du chlore sec sur le mélange des oxydes métalliques avec le charbon.

Le chlore gazeux est un des réactifs les plus importants de la chimie organique. Il peut s'unir directement à la molécule organique par simple addition; mais le plus souvent il entre dans la molécule *par voie de substitution* en remplaçant successivement l'hydrogène équivalent à équivalent.

Dans la plupart des cas, l'action du chlore sur les matières organiques a lieu à la température ordinaire; seulement cette action acquiert une énergie plus grande, si on opère sous l'influence directe des rayons solaires.

Brome. — Le brome est un des réactifs les plus employés en chimie organique; il se comporte dans ce cas comme le chlore, en donnant avec les matières organiques des bromures ou des composés bromés.

On le préfère au chlore, à cause de son emploi beaucoup plus facile et de son équivalent élevé : en modifiant les corps organiques il produit en général des corps cristallisés.

2 centimètres cubes de brome ajoutés à 40 centimètres cubes de lessive de soude à 36 degrés et à 60 centimètres cubes d'eau, constituent le réactif de Knaup employé pour le dosage de l'urée.

Iode. — L'iode sert à reconnaître l'amidon qu'il colore en bleu foncé.

L'iode en dissolution titrée sert à doser l'hydrogène sulfuré, les sulfures des eaux minérales, l'acide sulfureux, les sulfites, les hyposulfites, etc.

La teinture d'iode a d'abord été proposée pour préparer les liqueurs titrées d'iode, mais, le titre de ces liqueurs s'altérant assez facilement, on a remplacé la teinture d'iode par une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium.

La dissolution d'iodure de potassium ioduré est également utilisée pour la recherche des alcaloïdes des végétaux, avec lesquels l'iode forme des composés insolubles.

Acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique est un réactif employé souvent dans la chimie organique; il sert principalement à fixer de l'hydrogène sur les carbures non saturés.

Acide sulfureux. — L'acide sulfureux est employé comme agent réducteur : il s'empare de l'oxygène pour passer à l'état d'acide sulfurique ; c'est ainsi qu'il ramène un certain nombre de sels métalliques au minimum d'oxydation, qu'il réduit les acides permanganique et chromique, qu'il ramène l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux.

En présence de l'eau, il transforme le chlore, le brome et l'iode en acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, et il décompose l'hydrogène sulfuré, en soufre et en eau.

On emploie la dissolution titrée d'acide sulfureux dans la méthode d'analyse

volumétrique (dosage de l'iode); seulement cette dissolution s'altère rapidement au contact de l'air. On évite cette altération en conservant la dissolution dans des flacons tenus toujours pleins, ou dans l'appareil imaginé par Frésénius.

Phosphore. — Le phosphore ordinaire est un des réactifs de l'oxygène; il absorbe facilement ce gaz et sert à le doser.

Dans les réactions chimiques, le phosphore agit comme réducteur énergique. En chimie organique on l'emploie pour produire les acides bromhydrique et iodhydrique à l'état naissant et déterminer des réactions secondaires; dans ce cas on fait souvent usage de phosphore rouge, dont l'action est beaucoup moins énergique que celle du phosphore ordinaire.

Acide phosphorique anhydre.— L'acide phosphorique anhydre est un déshydratant énergique; son affinité pour l'eau est telle qu'il peut déterminer la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène d'une matière organique, pour former de l'eau dont il s'empare.

Perchlorure de phosphore. — Le perchlorure de phosphore est un réactif précieux pour la chimie organique.

Oxychlorure de phosphore. — L'oxychlorure de phosphore est également employé en chimie organique. Nous parlerons longuement de ces deux derniers réactifs en traitant des chlorures des radicaux organiques et des acides anhydres.

Acide arsénieux. — L'acide arsénieux, en dissolution titrée, est le réactif qui sert à doser le chlore des chlorures décolorants.

Acide arsénique. — L'acide arsénique est devenu un réactif important de la chimie organique. On l'emploie comme corps oxydant dans la préparation des matières colorantes organiques artificielles.

Acide carbonique. — Ce réactif est principalement employé pour précipiter, à l'état de carbonates, les bases alcalino-terreuses existant à l'état libre dans les dissolutions, ou pour les séparer de leurs combinaisons avec les acides faibles ou des matières organiques; il sert également à séparer l'oxyde de plomb uni aux matières organiques. L'acide carbonique employé en excès dissout facilement les carbonates alcalino-terreux qui se précipitent; il est donc important de chauffer les dissolutions à l'ébullition, pendant un certain temps, pour chasser l'excès d'acide carbonique et précipiter les carbonates insolubles.

L'acide carbonique gazeux sert souvent à expulser l'air des appareils, lorsqu'il s'agit d'opérer à l'abri de l'oxygène; il sert également à chasser de leurs dissolutions certains gaz, tels que le chlore, l'acide sulfhydrique, etc.

Sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone est employé, soit comme dissolvant neutre des corps gras, des huiles essentielles, etc., soit comme réactif pour transformer, à des températures élevées, les oxydes en sulfures.

Acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique anhydre est un réactif de la chimie organique, qui sert à introduire le cyanogène dans une molécule organique.

Acide borique. — L'acide borique est utilisé dans les analyses comme fondant. Ebelmen l'a employé comme dissolvant volatilisable à de hautes températures, pour produire des corps cristallisés analogues à ceux qu'on rencontre dans la nature.

Acide hydrofluosilicique. — Cet acide précipite la potasse de ses dissolutions à l'état d'hydrofluosilicate de potasse gélatineux.

L'acide hydrofluosilicique sert aussi à distinguer les sels de baryte des sels de strontiane ; il forme avec les premiers un composé insoluble, tandis qu'avec les sels de strontiane, il ne donne pas de précipité.

Pour obtenir cet acide dans un grand état de concentration, on sature de l'acide fluorhydrique par du fluorure de silicium.

Iodure de potassium. — Ce réactif est peu employé, cependant l'iodure de potassium sert à reconnaître et à doser le palladium. Il caractérise les sels de mercure et de plomb.

L'iodure de potassium sert à préparer les papiers ozonométriques.

L'iodure de potassium saturé d'iode est employé pour précipiter les alcaloïdes des végétaux.

Réactif de Nessler pour l'ammoniaque. — On dissout 2 grammes d'iodure de potassium dans 5 centimètres cubes d'eau et on ajoute dans la liqueur en excès à chaud et par petites portions de l'iodure de mercure : on laisse refroidir, on ajoute 20 centimètres cubes d'eau et après repos on filtre ; puis à 20 centimètres du liquide filtré on ajoute 30 centimètres cubes de lessive de soude pure exempte de carbonate et assez concentrée ; si le liquide se trouble, on le filtre ; on obtient ainsi une liqueur dans laquelle une trace d'ammoniaque produit un précipité jaune-brun.

Cyanure de potassium. — Le cyanure de potassium est un fondant réducteur très important pour les essais métallurgiques et les essais au chalumeau. Par voie humide, il sert à séparer le cadmium du cuivre. Il produit, dans les dissolutions métalliques, des précipités de cyanures insolubles, qu'il redissout avec une grande facilité pour former des cyanures doubles, ou des combinaisons cyano-métalliques, dans lesquelles les métaux unis au cyanogène forment de véritables radicaux ; dans ce cas, les métaux se trouvent dissimulés et ne donnent plus avec les réactifs, les caractères qui les distinguent. La dissolution de cyanure de potassium s'altère assez rapidement.

Azotate de potasse. — Ce sel est l'oxydant le plus employé pour la voie sèche et même pour la voie humide. Il sert dans les essais au chalumeau pour caractériser le manganèse et le chrome.

Chlorate de potasse. — Ce sel est un oxydant plus énergique encore que

l'azotate de potasse ; son emploi dans la voie sèche exige quelques précautions, à cause de sa brusque décomposition en présence des corps combustibles.

Le chlorate de potasse devient un oxydant et un chlorurant très énergique, lorsqu'il se trouve en présence d'un excès d'acide chlorhydrique ; aussi est-il fréquemment employé dans ces conditions, pour attaquer les fontes, les aciers, les alliages et pour chlorurer certaines matières organiques : dans ce cas, le chlorate doit être réduit en poudre et ajouté peu à peu, par petites quantités à la fois, et toujours en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, afin d'éviter la formation de composés oxydés du chlore qui pourraient déterminer des explosions.

Il faut se garder d'ajouter du chlorate de potasse aux liqueurs contenant, à l'état de liberté, de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique, car il se forme dans ce cas des composés détonants.

Bisulfate de potasse. — Le bisulfate de potasse est un réactif de la voie sèche; il sert à attaquer, au creuset de platine, les minéraux du titane, du tantale, quelques métaux de platine, etc.

Dans les essais au chalumeau, le bisulfate de potasse sert à caractériser presque tous les acides.

Permanganate de potasse. — Le permanganate de potasse est un réactif des plus précieux ; c'est un oxydant énergique pour la voie humide ; on l'emploie principalement en dissolution titrée pour doser les corps pouvant passer à un degré supérieur d'oxydation ; aussi dans la plupart des cas doit-on commencer par ramener le composé que l'on veut doser, au minimum d'oxydation, à l'aide de réducteurs tels que le zinc, l'acide sulfureux ou les sulfites, etc.; puis après avoir enlevé l'excès de corps réducteur, on verse dans la dissolution le permanganate titré à l'aide d'une burette graduée.

Lorsqu'il est nécessaire de ramener au minimum d'oxydation la substance à doser, il est important que la liqueur ne contienne ni acide azotique, ni autres composés pouvant être réduits.

Le permanganate de potasse ne peut être versé que dans des liqueurs acidifiées et très étendues, surtout lorsque l'acide acidifiant est l'acide chlorhydrique, car cet acide concentré décompose le permanganate avec dégagement de chlore, tandis que la liqueur se colore fortement en brun. Cette décomposition n'a pas lieu avec l'acide sulfurique, et ne se produit plus dans un liquide chlorhydrique lorsqu'on y a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique.

Les dissolutions titrées de permanganate de potasse s'obtiennent en dissolvant à froid 5 à 10 grammes de ce sel dans un litre d'eau ; on en détermine le titre en versant la dissolution à l'aide d'une burette graduée dans une liqueur contenant un poids connu de sel de fer au minimum d'oxydation.

La dissolution titrée de permanganate s'altère à la longue; il est donc nécessaire d'en vérifier le titre de temps en temps.

Bichromate de potasse. — Ce réactif est un oxydant précieux.

On emploie quelquefois le bichromate de potasse ou le chromate neutre, pour caractériser le plomb dans ces sels ou pour distinguer la baryte de la strontiane, cette dernière base ne précipitant pas par les chromates, dans les dissolutions un peu étendues. Le bichromate de potasse peut remplacer l'acide chromique comme réactif de l'eau oxygénée.

Chlorure de sodium. — Le chlorure de sodium est le réactif qui sert à doser l'argent, par voie humide, en suivant la méthode volumétrique. Le chlorure de sodium est quelquefois employé dans la voie sèche comme fondant neutre.

Monosulfure de sodium. — Le monosulfure de sodium peut remplacer avec avantage le sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter les métaux à l'état de sulfures ou pour séparer, en les dissolvant, les sulfures acides des sulfures neutres.

On l'utilise aussi en dissolution titrée pour doser quelques métaux comme le zinc et le cuivre.

La dissolution de monosulfure de sodium s'altère rapidement au contact de l'air.

Azotate de soude. — L'azotate de soude est un réactif oxydant qu'on substitue quelquefois à l'azotate de potasse.

Phosphate de soude. — Le phosphate de soude est le réactif de la magnésie. Sa dissolution ne doit être versée que dans des liqueurs préalablement additionnées d'ammoniaque ; en outre, on ne doit verser ce réactif dans la dissolution ammoniacale, qu'après avoir ajouté à celle-ci de l'oxalate d'ammoniaque, pour s'assurer qu'elle ne renferme ni chaux, ni baryte, ni strontiane.

Biborate de soude ou borax. — Le borax est un des principaux réactifs des essais au chalumeau : c'est un *fondant vitreux*, servant à dissoudre les oxydes et à les caractériser, d'après les couleurs que ces oxydes communiquent aux perles vitreuses de borax.

Pour cet emploi le borax pur doit, lorsqu'il a été fondu, rester incolore et transparent, qu'il soit chaud ou froid, qu'il ait été chauffé au feu d'oxydation ou au feu de réduction.

Chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac. — Le chlorhydrate d'ammoniaque sert à précipiter de leurs dissolutions, et à doser l'argent à l'état de chlorure, et le platine sous forme de chloroplatinate d'ammoniaque. Mais la dissolution de ce sel sert principalement dans l'analyse pour empêcher la précipitation des bases avec lesquelles le sel ammoniac forme des sels doubles : telles sont la magnésie, les oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt, de zinc, etc.

Le sel ammoniac peut encore servir à précipiter l'alumine et l'oxyde de chrome, de leurs solutions dans la potasse.

Carbonates d'ammoniaque. — Le sesquicarbonate et le bicarbonate d'ammoniaque sont employés de préférence aux carbonates de potasse et de soude pour précipiter de leurs solutions, la chaux, la baryte et la strontiane.

On emploie principalement ces deux réactifs pour séparer, de quelques bases, le glucinium et l'uranium, dont les oxydes se dissolvent facilement dans les carbonates d'ammoniaque. Une liqueur contenant un excès de carbonate d'ammoniaque peut retenir en dissolution les oxydes que dissout l'ammoniaque et en plus de la glucine et de l'urane.

Phosphate ammoniaco-sodique ou sel de phosphore. — Comme le borax, le sel de phosphore est un réactif pour les essais au chalumeau ; c'est aussi un *fondant vitreux* servant à caractériser les oxydes métalliques, d'après les couleurs que ceux-ci communiquent aux perles vitreuses. Ces couleurs diffèren quelquefois de celles qu'on obtient avec le borax.

Succinate d'ammoniaque. — Ce réactif est employé pour séparer le manganèse du fer, le sesquioxyde de fer étant précipité complètement de ses dissolutions neutres pour le succinate d'ammoniaque.

Hydrate de baryte fondu. — L'hydrate de baryte fondu sert à attaquer les silicates dans lesquels on veut doser la potasse, la soude ou la lithine. On emploie ordinairement en hydrate de baryte fondu réduit en poudre, 7 à 8 fois le poids du silicate; la température de fusion ne doit pas dépasser le rouge sombre, et l'attaque se fait au creuset d'argent ou au creuset de platine; mais lorsqu'on opère dans le platine, il faut tenir le creuset constamment fermé par son couvercle, le platine étant attaqué au contact de l'air par l'hydrate de baryte fondu.

Eau de baryte. — La dissolution de l'hydrate de baryte que l'on appelle l'eau de baryte est employée souvent pour doser l'acide carbonique contenu dans l'air ou les mélanges gazeux, elle sert aussi à saturer les acides libres ou à précipiter l'acide sulfurique de ses combinaisons.

Carbonate de baryte précipité. — Le carbonate de baryte est quelquefois employé pour saturer les acides libres et les transformer en sels cristallisables qu'on peut ensuite traiter par l'acide sulfurique pour en isoler ces acides.

On emploie souvent le carbonate de baryte pour précipiter de leurs dissolutions, certaines bases faibles comme les sesquioxydes (alumine, peroxyde de fer, chrome, etc.) et les séparer des bases plus fortes (oxydes de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse). Cette séparation se fait à froid ou à une douce température : à une température plus élevée une partie des protoxydes pourrait être précipitée en même temps que les sesquioxydes.

Chromate de strontiane. — La dissolution de ce réactif est employée pour distinguer la baryte de la strontiane; elle précipite les sels de baryte en jaune clair.

Chaux. — La chaux à l'état anhydre est peu employée ; on la fait entrer quelquefois comme fondant dans les essais métallurgiques ; on l'utilise depuis quelque temps pour confectionner des creusets qui résistent aux températures les plus élevées du chalumeau oxyhydrique. L'hydrate de chaux ou

chaux éteinte sert à saturer les acides libres, ou à déplacer l'ammoniaque de ses combinaisons. L'eau de chaux est employée pour précipiter l'acide carbonique.

Chaux sodée. — Le mélange de chaux vive et de soude est employé en chimie organique, pour doser à l'état d'ammoniaque, l'azote des matières organiques azotées.

La chaux sodée s'obtient en calcinant trois parties de chaux et une partie de soude dissoute dans peu d'eau, de manière à former une pâte presque dure avec la chaux. Lorsqu'on n'emploie que deux parties de chaux pour une de soude, on obtient une chaux sodée trop fusible.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium fondu ou desséché, sert à enlever l'eau que les liquides organiques peuvent retenir; il sert également à dessécher les gaz.

Sa solution sert à caractériser quelques acides organiques et quelquefois l'acide sulfurique.

Fluorure de calcium. — Le fluorure de calcium est un réactif des essais au chalumeau : il sert à caractériser la présence du bore par la belle coloration vert émeraude que prend la flamme, lorsqu'on chauffe la substance avec un mélange de spath-fluor et de bisulfate de potasse.

On emploie quelquefois le fluorure de calcium comme fondant dans les essais métallurgiques.

Chlorure de chaux ou hypochlorite de chaux. — Le chlorure de chaux est employé comme oxydant et comme chlorurant énergique ; il décolore l'indigo.

Il sert à distinguer l'indigo des autres matières colorantes bleues ; on peut même l'employer en dissolution étendue et titrée, pour déterminer la valeur commerciale des indigos qui sont mis en dissolution dans de l'acide sulfurique.

Sulfate de chaux. — La solution de sulfate de chaux sert à caractériser la baryte et la strontiane. Lorsque la dissolution d'un sel ne précipite que par le carbonate de soude, le sulfate de chaux est le premier réactif qu'il faut employer pour reconnaître si la base du sel est de la baryte, de la strontiane, de la chaux ou de la magnésie. Les deux premières bases seules donnent un précipité avec le réactif; les deux autres n'en donnent point.

Carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux sert à saturer les acides libres. On l'emploie quelquefois pour précipiter les sesquioxydes de leurs dissolutions.

Magnésie. — La magnésie n'ayant aucune action sur les matières organiques azotées, on doit la préférer à la potasse et à la chaux, pour déplacer, dans un dosage, l'ammoniaque des sels ammoniacaux contenus dans les mélanges qui constituent les engrais, ou dans les eaux.

Sulfate de magnésie mélangé de sel ammoniac. — La dissolution de sulfate de magnésie saturée de sel ammoniac et ne précipitant plus par l'ammoniaque,

est employée pour la recherche et le dosage de l'acide phosphorique. On substitue le chlorure de magnésium au sulfate de magnésie, lorsqu'il faut éviter d'introduire de l'acide sulfurique dans une liqueur.

On peut employer la dissolution ordinaire de sulfate de magnésie pour constater que le sulfhydrate d'ammoniaque est saturé d'acide sulfhydrique.

Sulfate d'alumine. — Alun. — Le sulfate d'alumine sert quelquefois à caractériser la potasse par la formation d'alun.

Le sulfate d'alumine ou l'alun, sont des réactifs des matières colorantes solubles ; ils servent à distinguer ces matières colorantes d'après les précipités colorés qu'ils forment avec elles, et souvent aussi par le changement de teinte qu'ils manifestent.

Peroxyde de manganèse. — Le peroxyde de manganèse sert à préparer le chlore. On l'utilise comme corps oxydant, principalement en chimie organique ; mais souvent son pouvoir oxydant ne se manifeste qu'en présence de l'acide sulfurique, concentré ou étendu.

Sulfate ou chlorure de manganèse. — Les sels solubles de manganèse sont employés pour distinguer les sulfhydrates des sulfures, des monosulfures ; ils donnent avec les premiers, un précipité de sulfure de manganèse, accompagné d'une vive effervescence due à un dégagement d'hydrogène sulfuré ; tandis qu'avec les monosulfures, ils ne donnent que le précipité de sulfure de manganèse.

Fer. — On emploie quelquefois le fer pour précipiter le cuivre à l'état métallique de ses dissolutions. On l'utilise également comme corps réducteur.

Sulfate de protoxyde de fer. — Ce sel est un réducteur employé dans les opérations de la voie humide ; il sert à précipiter l'or de ses dissolutions, à absorber le bioxyde d'azote dans les mélanges gazeux, à caractériser les ferricyanures solubles ; lorsqu'il est dissous dans l'acide sulfurique concentré, il sert à déceler des traces d'azotate, d'après la coloration violette que prend le mélange.

Perchlorure de fer. — Ce réactif sert à reconnaître les ferrocyanures solubles, les sulfocyanures, les acétates, les benzoates, les formiates, le tannin, etc.

On l'emploie aussi pour précipiter à chaud l'acide phosphorique à l'aide des acétates alcalins.

Acide chromique. — Cet acide est un oxydant énergique, employé surtout en mie organique. L'acide chromique est le réactif de l'eau oxygénée.

O lui ubstitue souvent le bichromate de potasse.

Azotate de cobalt. — La dissolution d'azotate de cobalt est un réactif des essais au chalumeau ; elle sert à caractériser l'alumine, la magnésie, et l'oxyde de zinc, d'après les colorations que prennent ces oxydes, lorsqu'on les a chauffés fortement avec ce réactif.

Acétate d'urane. — L'acétate d'urane en dissolution titrée, est employé pour doser l'acide phosphorique ; on sépare préalablement cet acide à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on redissout le précipité dans l'acide acétique, puis on verse dans la liqueur l'acétate d'urane titré qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane : la précipitation est terminée lorsqu'une goutte de la liqueur mise sur un papier trempé dans le ferrocyanure de potassium le colore en rouge brun.

Zinc. — Le zinc sert à précipiter de leurs dissolutions l'étain, l'antimoine, le cadmium, l'argent et le cuivre.

La poudre de zinc est employée fréquemment en chimie organique comme agent réducteur.

Acide molybdique. — La dissolution de l'acide molybdique dans l'acide azotique, est un des meilleurs réactifs de l'acide phosphorique ; elle le précipite sous forme de composé jaune clair (acide phospho-molybdique), même dans les liqueurs acides. Le précipité est quelquefois lent à se produire ; on active la précipitation en chauffant légèrement la liqueur.

Étain. — L'étain métallique est un réactif des essais au chalumeau ; on l'emploie pour ramener au minimum d'oxydation les oxydes qui colorent les perles vitreuses, et opérer ainsi un changement de couleur de ces perles.

L'étain est employé quelquefois comme réducteur, en chimie organique.

Protochlorure d'étain. — Ce sel est employé souvent comme agent réducteur énergique ; il sert à caractériser l'or, qu'il précipite de ses dissolutions à l'état de pourpre de Cassius. Il précipite le mercure d'abord à l'état de protochlorure et ensuite à l'état métallique.

Plomb pauvre. — Le plomb pauvre est employé pour passer à la coupellation les substances contenant de l'argent ou de l'or.

Protoxyde de plomb. — Le protoxyde de plomb sert, en analyse qualitative, à caractériser l'acide acétique ; il forme avec cet acide un sous-acétate de plomb soluble, dont la réaction est fortement alcaline.

Acide plombique. — Ce réactif est un oxydant énergique ; il sert à absorber l'acide sulfureux dans les mélanges gazeux ; il transforme facilement, en présence de la potasse, l'oxyde de chrome en chromate de potasse. Mis en suspension dans l'acide azotique, il sert à caractériser des traces de manganèse en produisant de l'acide permanganique qui colore la dissolution en violet.

On l'utilise souvent pour oxyder les matières organiques.

Carbonate de plomb. — On emploie quelquefois ce sel pour saturer les acides libres.

Acétate de plomb neutre. — Ce réactif est employé, principalement en chimie organique ; il sert à séparer, par précipitation, un certain nombre de prin-

cipes immédiats neutres ou acides. En analyse minérale, il sert à caractériser l'hydrogène sulfuré, les sulfures, et les acides sulfurique, chromique et phosphorique.

Acétate de plomb tribasique. — Ce réacsert sert également en chimie organique pour séparer des principes immédiats, qui ne sont pas précipités par l'acétate de plomb neutre.

Azotate de bismuth. — La dissolution acide d'azotate de bismuth sert quelquefois à la recherche et à la détermination de l'acide phosphorique.

Biméta-antimoniate de potasse. — Ce sel est le seul réactif qui permette de caractériser, par précipitation, la soude, avec laquelle il forme un précipité blanc grenu qui se fait lentement, mais dont on active la formation en frottant les parois du vase avec un agitateur (Fremy).

Cuivre. — Le cuivre métallique sert à caractériser le mercure qui se précipite à la surface du cuivre sous forme de poudre grise qui prend ensuite beaucoup d'éclat par le frottement. On emploie aussi le cuivre pour précipiter l'argent de ses dissolutions.

Réactif de Schweitzer. — Si l'on fait passer à plusieurs reprises de l'ammoniaque concentrée sur de la tournure de cuivre contenue dans un entonnoir ou dans une allonge, on obtient une liqueur bleu foncé qui dissout la cellulose avec facilité. Les acides, les sels alcalins et même l'eau ajoutée en excès, précipitent la cellulose de cette solution.

Bioxyde de cuivre. — C'est cet oxyde qu'on emploie ordinairement en chimie organique, pour déterminer la combustion des matières organiques dont on veut établir la composition élémentaire.

Sulfate de cuivre. — Ce sel est le réactif le plus sensible des ferrocyanures; additionné d'ammoniaque, il sert à caractériser les arsénites.

Tartrate cupro-potassique. — Réactif de Fehling. — Liqueur de Bareswill. — Ce composé est le réactif le plus sensible du glucose. Il peut également servir à caractériser et à doser le protoxyde d'étain en dissolution dans la potasse, et l'acide arsénieux dans les liqueurs alcalines. Sous l'influence de ces corps réducteurs, le tartrate cupro-potassique précipite du *protoxyde de cuivre*, et la liqueur qui était bleue se décolore.

Azotate de protoxyde de mercure. — Ce réactif est employé pour précipiter et doser l'acide chromique dans les chromates solubles. Il sert à caractériser l'acide formique. Il précipite par les chlorures à la manière de l'azotate d'argent mais le précipité noircit par l'ammoniaque. En chimie organique on l'emploie comme réactif de l'huile d'olive (réactif de Poutet).

Bichlorure de mercure. — Le bichlorure de mercure sert à reconnaître les

iodures et les sels d'étain au minimum. Lorsqu'on le verse dans des dissolutions contenant des corps facilement oxydables, il se décompose en chlore qui aide à l'oxydation, à la faveur de l'eau, et en *protochlorure* de mercure insoluble.

Le *bichlorure* de mercure est le réactif des matières albuminoïdes, il forme avec elles des composés insolubles.

Argent. — L'argent métallique est ajouté, dans l'opération de *l'inquartation*, aux alliages d'or et d'argent que l'on veut analyser, de manière à rendre l'argent de ces alliages attaquable par l'acide azotique.

Oxyde d'argent. — Ce réactif est employé en chimie organique comme agent d'oxydation.

Acétate d'argent. — L'acétate d'argent est également un réactif de la chimie organique ; il sert à produire des doubles décompositions en vases clos.

Or. — On emploie l'or métallique pour découvrir le mercure. Dans ce cas, l'or est placé au pôle négatif d'une pile dont le courant décompose les combinaisons mercurielles; le mercure se porte sur l'or avec lequel il forme un amalgame blanc caractéristique, et qui, lorsqu'on le chauffe dans un tube bouché, abandonne son mercure sous forme de gouttelettes grises.

L'or métallique peut encore être employé pour découvrir le chlore libre dans une liqueur.

Chlorure d'or. — Le chlorure d'or est le réactif du protochlorure d'étain, avec lequel il produit le pourpre de Cassius; on peut l'employer aussi pour caractériser les corps réducteurs qui en précipitent l'or à l'état métallique, tels que les sels de protoxyde de fer, l'acide sulfureux, l'acide oxalique, etc. Il sert ordinairement dans l'analyse des eaux potables, pour constater la présence des matières organiques.

Platine. — Le platine est employé depuis quelque temps sous forme de creuset ou de capsule terminant le pôle négatif d'une pile, pour recueillir les métaux réductibles par le courant électrique : ces métaux se déposent entièrement sur le platine; on les enlève à l'aide de l'acide azotique.

Bichlorure de platine. — Le bichlorure de platine est le réactif que l'on emploie pour caractériser et doser le potassium, le cœsium, le rubidium, l'ammoniaque et généralement toutes les bases organiques ; il forme avec ces corps des chloroplatinates de couleur jaune, qui sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Chlorure et azotate de palladium. — Les dissolutions de ces sels servent à doser l'iode lorsque celui-ci est en présence du chlore et du brome. Ils donnent avec les iodures, un précipité noir d'iodure de palladium tout à fait caractéristique.

Alcool. — Après l'eau, l'alcool est le dissolvant neutre le plus important;

on l'utilise surtout en chimie organique. On emploie rarement l'alcool à l'état anhydre; il est toujours étendu d'une certaine quantité d'eau, quantité que l'on fait varier selon les circonstances, pour opérer des séparations de substances inégalement solubles dans des alcools de forces diverses : l'alcool qu'on emploie le plus communément titre entre 85 et 90 degrés et quelquefois 95. Dans ces conditions, il dissout les éthers, les alcaloïdes, les tannins, les résines, les acides gras, les huiles essentielles, les savons alcalins, presque tous les acides organiques, un grand nombre de carbures d'hydrogène, les matières colorantes organiques, etc.

Le sucre, le glucose et généralement toutes les matières sucrées sont presque insolubles dans l'alcool absolu.

Les corps gras neutres et les cires sont à peine solubles dans l'alcool froid.

Les matières albuminoïdes, les matières gommeuses et les substances cellulosiques sont complètement insolubles dans l'alcool.

Le nombre des substances minérales solubles dans l'alcool est assez restreint: l'alcool dissout l'iode, le brome, l'acide borique, la potasse, la soude, les chlorures, les bromures et les iodures qui sont solubles dans l'eau, et quelques azotates; tous les autres sels sont insolubles dans l'alcool.

L'alcool dissout en grande quantité le gaz ammoniac, le gaz sulfureux et l'hydrogène sulfuré.

Éther. — L'éther est un des principaux dissolvants employé en chimie organique.

L'éther qui sert à dissoudre les principes immédiats organiques, doit être pur et exempt d'alcool.

L'éther mélangé à une petite quantité d'alcool dissout le tannin et le coton-poudre.

L'éther ne dissout ni les sucres, ni les gommes, ni les matières albuminoïdes, ni les substances cellulosiques ou amylacées.

Le brome, l'iode, le perchlorure de fer, les chlorures d'or, de mercure et de platine, l'azotate d'urane, se dissolvent dans l'éther.

Lorsqu'on fait usage de l'éther, il ne faut pas oublier qu'il est très inflammable et que sa vapeur mélangée à l'air détone avec violence à l'approche d'un corps enflammé; aussi faut-il éviter avec soin de distiller, ou même de transvaser de l'éther dans un endroit où se trouve du feu ou de la lumière.

La distillation de l'éther doit se faire à l'aide d'eau chaude, que l'on renouvelle de temps en temps; l'appareil de distillation doit être éloigné le plus possible de tout foyer incandescent.

Chloroforme, éther acétique, alcool méthylique, alcool amylique, benzine, toluène, pétroles légers, pétroles lourds, essence de térébenthine. — Ces corps auxquels il faut ajouter le sulfure de carbone sont des dissolvants qu'on peut substituer à l'éther ordinaire, mais dont l'emploi n'est pas aussi général.

Éther iodhydrique ou iodure d'éthyle. — Cet éther est devenu un des réactifs les plus importants de la chimie organique. En faisant réagir en vase clos,

comme M. Franckland l'a fait le premier, l'iodure d'éthyle sur des métaux, on obtient des radicaux *organo-métalliques*.

Acide picrique. — Cet acide est un des réactifs des carbures d'hydrogène avec lesquels il forme des composés de couleurs variées, et remarquables souvent par leur belle cristallisation.

On l'emploie encore pour précipiter les matières albuminoïdes, et quelquefois aussi pour caractériser la potasse avec laquelle il forme un sel jaune très peu soluble.

Amidon. — L'amidon est le réactif le plus sensible de l'iode libre ; il produit l'iodure d'amidon, caractérisé par sa belle couleur bleue et sa décoloration à 100 degrés.

Sucre. — La dissolution de sucre dans l'eau est le réactif qu'on emploie lorsqu'on veut dissoudre la chaux qui existe à l'état de liberté, principalement dans les mortiers et les ciments. La dissolution du sucre dans l'acide chlorhydrique concentré sert à caractériser l'huile de sésame pure ou mélangée à d'autres huiles; elle se colore en rouge lorsqu'on le chauffe avec cette huile : une huile qui ne contient que 1 pour 100 d'huile de sésame produit encore une coloration groseille très sensible.

Levûre de bière. — La levûre de bière est le réactif le plus sûr pour constater la présence des sucres fermentescibles.

La fermentation se produit à une température de 30 à 35 degrés en opérant avec des liqueurs peu concentrées.

Tannin ou infusion de noix de galle. — La dissolution de tannin précipite les alcaloïdes avec lesquels il forme des composés insolubles.

Le tannin est quelquefois employé pour précipiter de leurs dissolutions, les matières albuminoïdes ou gélatineuses; les précipités qu'on obtient ainsi, son solubles soit dans un excès de tannin, soit dans un excès de la dissolution albumineuse ou gélatineuse. Le tannin est aussi un réactif de la chimie minérale; sa dissolution forme, dans certains sels métalliques, des précipités colorés tout à fait caractéristiques, comme l'indique la liste suivante :

Sels de fer au maximum, précipité noir bleu (encre).
Sels de vanadium, précipité bleu noir.
Sels d'uranium, précipité brun foncé.
Sels d'antimoine, précipité jaune clair.
Sels d'étain minimum, précipité jaune clair.
Sels de plomb, précipité jaune clair.
Sels de bismuth, précipité jaune clair.
Sels de mercure minimum, précipité jaune clair.
Sels d'argent, argent noir divisé.
Sels d'or, coloration brune, puis or métallique.
Titanates (solution acide), précipité rouge ou rouge orangé.
Titanates (solution ammoniacale), précipité vert.

Tantalates (solution acidifiée), précipité jaune un peu orangé.
Niobiates, précipité rouge orangé.
Tungstates (solution acidifiée), précipité brun chocolat.
Molybdates neutres, coloration rouge sang.
Molybdates (solution acidifiée), précipité rouge sang.

Réactifs colorés. — *Tournesol.* — Le tournesol est le réactif coloré le plus important : on l'emploie en dissolution aqueuse, légèrement alcoolisée pour prévenir son altération, ou en dissolution alcoolique, dite teinture de tournesol.

La coloration bleue du tournesol vire instantanément au rouge sous l'influence des acides, mais la teinte rouge revient au bleu sous l'influence des alcalis : le tournesol produit donc deux réactifs colorés : le tournesol bleu pour caractériser les acides ou les réactions acides, et le tournesol rouge pour caractériser les alcalis ou les réactions alcalines. Des papiers qu'on trempe dans ces dissolutions et qu'on sèche ensuite, conservent la teinte de la dissolution et constituent les papiers de tournesol rouge ou bleu.

La sensibilité du tournesol dépend de la neutralité parfaite des éléments qui entrent dans sa préparation : les tournesols en pains que livre le commerce, contiennent ordinairement des carbonates alcalins. On obtient du tournesol très sensible, en versant dans la dissolution aqueuse de tournesol ordinaire quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la liqueur vire au rouge ; on ajoute ensuite un léger excès de carbonate de baryte obtenu par précipitation, puis on chauffe jusqu'à ce que la coloration bleue soit revenue.

La sensibilité du tournesol rouge dépend de la quantité d'acide employée pour faire virer le tournesol bleu au rouge : la précaution à prendre, dans cette préparation, est de n'ajouter l'acide que goutte à goutte et très étendu d'eau, d'agiter vivement le liquide à chaque goutte ajoutée en s'arrêtant lorsque la liqueur change de couleur.

Le tournesol rougi ne s'emploie presque jamais en dissolution. On fait usage ordinairement du papier rouge. On prépare souvent ce dernier en trempant du papier bleu dans de l'eau acidulée ; mais dans ce cas le papier rouge manque de sensibilité, si l'on n'a pas le soin de le laver à l'eau pure, qui lui enlève l acide en excès qu'il peut contenir.

Curcuma. — On prépare avec la matière jaune contenue dans la racine de curcuma, un papier qui sert à caractériser l'alcalinité d'une substance, d'après la teinte brunâtre que prend ce papier sous l'influence des alcalis. Les acides rendent au papier sa teinte primitive. Le papier de curcuma est encore un excellent réactif pour caractériser l'acide borique : lorsqu'on dépose sur du papier de curcuma, une goutte d'une dissoluton contenant de l'acide borique libre ou combiné et acidifiée d'acide chlorhydrique, et qu'on laisse sécher, le papier se colore à la manière des alcalis, malgré la présence de l'acide chlorhydrique. Pour préparer le papier de curcuma, on épuise d'abord par l'eau cette racine réduite en poudre, puis on la chauffe avec de l'alcool à 50 degrés environ, et l'on filtre ; on trempe ensuite du papier dans la teinture, puis on laisse sécher.

Sirop de violette. — Décoction de baies de troëne (liguline). — Ces réactifs

colorés rougissent sous l'influence des acides et verdissent par l'action des alcalis.

Campêche. — Cochenille. — Ces réactifs se préparent dans les conditions suivantes : 3 grammes cochenille, eau 400 grammes, alcool 100 grammes, macérer à froid. — **Acide rosalique.** — Dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. — Ces réactifs colorés virent au violet, par les alcalis et au jaune par les acides.

Violet de méthylaniline. — La solution aqueuse au millième, vire au bleu verdâtre avec les acides minéraux, même en dissolution étendue, et n'est pas modifiée par les acides organiques.

Fluorescine. — Cette matière dissoute dans l'ammoniaque donne une solution qui devient fluorescente par l'action des alcalis, et qui se décolore en présence des acides.

Fuchsine. — On prépare avec une dissolution au quarantième de chlorhydrate de rosaniline un papier qui jaunit sous l'influence des acides libres en excès; sa teinte n'est pas modifiée par les sels neutres qui rougissent le tournesol.

Fernambouc. — La décoction aqueuse, au quinzième, du bois de Fernambouc sert à préparer un papier rougeâtre, qui devient jaune sous l'influence de l'acide fluorhydrique, et qui est employé pour caractériser cet acide.

Sulfate d'indigo. — Pour préparer ce réactif, on mêle de l'indigo finement pulvérisé avec 6 parties d'acide sulfurique fumant, ou 8 à 10 parties d'acide sulfurique monohydraté pur. Après 48 heures de contact on étend de 20 volumes d'eau distillée.

Le sulfate d'indigo est décoloré par le chlore et par l'acide azotique : sous l'influence de ces corps, la couleur bleue de l'indigo passe au jaune brun. C'est cette réaction que Gay-Lussac a utilisée dans la chlorométrie.

INSTRUCTION PRATIQUE

ET TABLEAUX ÉLÉMENTAIRES D'ANALYSE

PAR M. TERREIL

Les tableaux de chimie analytique minérale qui suivent, ont été faits pour l'usage des personnes qui commencent la chimie. En les composant, je me suis proposé de rendre plus facile l'étude de l'analyse chimique qualitative, et j'espère avoir atteint ce but. Cet atlas est un résumé très succinct de l'analyse qualitative, suffisant cependant pour permettre à l'élève le moins exercé de caractériser, d'une manière certaine, tous les métaux et tous les acides que peut contenir une liqueur. Il présente surtout l'avantage de ne pas embarrasser la mémoire du commençant de tous les détails qu'on trouve ordinairement dans ces sortes d'ouvrages.

L'atlas de chimie analytique minérale est composé de deux séries de tableaux, dont l'une traite des caractères distinctifs des sels métalliques solubles; et l'autre des caractères distinctifs des acides des mêmes sels. Ces tableaux sont précédés de leur légende explicative et d'un chapitre, où l'élève trouvera décrite la manière de se servir de l'atlas.

A la suite des tableaux se trouvent : 1° une marche méthodique à suivre dans l'analyse qualitative des bases, pour caractériser et séparer les uns des autres tous les métaux qui pourraient se trouver dans une liqueur; 2° également une marche générale à suivre dans l'analyse qualitative des acides; 3° un chapitre consacré aux essais au chalumeau; 4° un dernier chapitre traitant de la recherche de l'arsenic, de l'antimoine, du phosphore, du cuivre, du plomb et du mercure, en présence des matières organiques et dans les cas d'empoisonnement.

EXPLICATION DES TABLEAUX

Les tableaux qui traitent de l'analyse qualitative des bases dans les sels solubles, se composent de neuf colonnes disposées comme il suit :

La 1re colonne contient les noms des métaux;

La 2e colonne présente les couleurs des sels métalliques ;

Dans les 3e, 4e et 5e colonnes se trouvent les trois réactifs principaux, c'est-à-dire l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque et le carbonate de soude, avec la couleur des précipités que ces réactifs déterminent dans les sels solubles. Les trois réactifs principaux divisent les métaux en cinq classes qui sont les suivantes :

1re Classe. — Métaux ne précipitant point les trois réactifs;

2e Classe. — Métaux ne précipitant que le carbonate de soude;

3e Classe. — Métaux précipitant par le carbonate de soude, et par le sulfhydrate d'ammoniaque;

4e Classe. — Métaux précipitant par les trois réactifs, mais dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque;

5e Classe. — Métaux précipitant par les trois réactifs, mais dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les métaux de cette dernière classe sont indiqués par des *caractères maigres* avec lesquels leurs noms sont écrits; en outre, sous chaque coloration de sulfure, le mot *soluble* est indiqué. L'arsenic a été placé dans cette 5e classe au point de vue des caractères de son sulfure.

La 6e colonne renferme les réactifs particuliers, c'est-à-dire des réactifs qui permettent de distinguer entre eux les métaux d'une même classe, lorsque celle-ci a été déterminée par les réactifs principaux. Ces réactifs particuliers sont peu nombreux, mais ils sont en quantité suffisante pour pouvoir caractériser avec sûreté toute base métallique dans un sel soluble.

La 7e colonne contient la couleur des précipités fournis par les réactifs particuliers.

La 8e colonne est consacrée aux observations qui peuvent servir à caractériser ces précipités.

Enfin la 9e colonne renferme les caractères que les bases métalliques présentent au chalumeau ; elle contient des figures coloriées présentant les teintes qu'on observe au chalumeau, soit avec les fondants, soit avec la flamme elle-même.

La figure ayant la forme suivante s'applique aux colorations de la flamme.



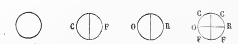
La figure formée comme il suit, s'applique aux substances chauffées avec l'azotate de cobalt et qui produisent des colorations.



La figure suivante est destinée aux colorations qu'on obtient sur la lame de platine avec les matières chauffées avec l'azotate de potasse ou avec la soude.

Les perles de borax et de sel de phosphore sont représentées, avec leurs teintes, par la figure d'un cercle ordinaire ou divisé en deux ou en quatre parties, de manière à représenter la couleur de la perle lorsqu'elle est chaude et lorsqu'elle est froide, lorsqu'elle a été chauffée au feu de réduction ou au feu d'oxydation; pour indiquer ces différences, les lettres C, F, O et R sont placées contre la partie du cercle à laquelle elles s'appliquent.

EXEMPLES :



Les tableaux représentant les caractères distinctifs des acides des sels solubles sont divisés, en sept colonnes.

La 1re colonne indique les noms des acides ou plutôt des sels.

La 2e et la 3e colonne représentent, avec leurs couleurs, les précipités que fournissent l'azotate d'argent et le chlorure de baryum, dans les sels en dissolution. Ces deux composés sont les réactifs principaux qui servent à caractériser les acides; ils divisent les sels solubles en quatre classes qui sont les suivantes :

1re Classe. — Sels ne précipitant aucun des deux réactifs;
2e Classe. — Sels ne précipitant que le chlorure de baryum;
3e Classe. — Sels ne précipitant que l'azotate d'argent;
4e Classe. — Sels précipitant les deux réactifs principaux.

La 4e colonne contient les réactifs particuliers qui servent à distinguer les uns des autres, les sels d'une même classe, lorsque celle-ci a été déterminée au moyen des deux réactifs principaux.

La 5e colonne représente les couleurs des précipités que l'on obtient avec les réactifs particuliers.

La 6e colonne renferme les observations relatives aux réactions que donnent les réactifs particuliers.

La 7e colonne est consacrée aux caractères distinctifs que les acides présentent au chalumeau.

Les métaux et les acides rares sont marqués d'un astérisque.

RÈGLES A SUIVRE DANS L'ÉTUDE DE L'ANALYSE QUALITATIVE

L'élève doit commencer par étudier les caractères distinctifs des métaux et des acides tels qu'ils sont indiqués dans les tableaux; en les prenant les uns après les autres, et d'après l'ordre dans lequel ils sont placés, il devra répéter plusieurs fois chaque caractère pour bien se le rappeler. Il est bien entendu que les corps qui sont marqués d'un astérisque ne sont indiqués que pour mémoire, vu qu'ils sont rares, mais l'élève devra vérifier leurs caractères distinctifs lorsqu'il pourra se les procurer.

Lorsque l'élève aura étudié une classe de métaux ou une classe d'acides, il essayera de caractériser des dissolutions renfermant des sels qu'il ne connaîtra pas, mais qui seront formées par les métaux ou par les acides de la classe qu'il aura étudiée; puis, lorsqu'il sera sûr qu'il ne se trompe point, il passera à une nouvelle clase; il recommencera de nouveau à caractériser des dissolutions des sels de cette nouvelle classe, puis il s'essayera sur des liqueurs contenant à la fois les bases ou les acides des deux classes étudiées, et ainsi de suite.

L'élève s'exercera ensuite à séparer les uns des autres des métaux ou des acides des différentes classes qu'il aura mélangés dans une même dissolution; puis lorsqu'il sera certain qu'il arrive sans se tromper à faire ces séparations, il s'exercera sur des liqueurs dont la composition ne lui sera point connue, en s'aidant des marches à suivre qui sont placées après les tableaux.

Le premier réactif qu'on emploie pour caractériser un métal est l'hydrogène sulfuré; lorsqu'il y a précipité, on le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, puis on s'assure si le précipité est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Lorsque la liqueur ne précipite point par l'hydrogène sulfuré, on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque, qui est le deuxième réactif dont on doit faire usage; lorsqu'il y a précipité, on le sépare de la liqueur par filtration, puis on verse dans ladite liqueur le troisième réactif principal, qui est le carbonate de soude. Enfin lorsque la dissolution saline ne précipite par aucun des réactifs dont il vient d'être parlé, l'élève doit y rechercher les métaux alcalins.

L'élève doit ne point négliger les caractères au chalumeau, il est même bon qu'il ne commence l'analyse qualitative, qu'après s'être exercé longtemps à se servir de cet instrument indispensable à l'analyse chimique.

Enfin un élève doit avoir un cahier où il rédige au fur et à mesure tout ce qu'il fait, sans omettre même les incidents qui se produisent souvent sans qu'on s'y attende et qui sont dus quelquefois à l'impureté des sels qu'on emploie, ou aux réactifs mêmes dont on fait usage.

GUIDE PRATIQUE

POUR CARACTÉRISER UN SEL MÉTALLIQUE EN DISSOLUTION

Les élèves qui voudront devenir très habiles dans l'analyse qualitative, devront s'attacher avant tout à n'opérer que sur de très petites quantités de liqueur, de façon que n'ayant, par exemple, que quelques gouttes de liquide à leur disposition, ils puissent déterminer aussi facilement le sel en dissolution, que s'ils avaient un volume sensible de liqueur.

Pour arriver à un pareil résultat j'engage les élèves à éliminer dans ces opérations analytiques, les verres à expériences, même les plus petits, et à les remplacer par des *verres de montre*.

Trois ou quatre verres de montre; un ou deux agitateurs en verre, et un linge propre (serviette ou torchon) que l'on peut remplacer par des fragments de papier à filtrer, voilà le matériel nécessaire pour constater la nature d'un sel métallique en dissolution; à la rigueur un seul verre de montre, un agitateur et le linge propre sont suffisants.

Manière d'opérer. — On place le verre de montre sur une feuille de papier blanc, on doit également avoir à sa disposition un fond noir quelconque, pour juger des précipités blancs transparents: on plonge, à plusieurs reprises, l'extrémité de l'agitateur dans le liquide à examiner et chaque fois on touche le verre de montre dans le milieu de façon à obtenir une gouttelette du liquide; on *essuie avec soin* l'agitateur et l'on mouille son extrémité avec le réactif que l'on veut employer, puis on met cette extrémité en contact avec la goutte de liquide du verre de montre. Les précipités se produisent dans ces conditions avec une très grande netteté; lorsqu'on suppose n'avoir pas employé assez de réactif, ou lorsqu'on veut s'assurer si le précipité est soluble dans un excès de réactif, on plongera à plusieurs reprises l'agitateur dans ce dernier, mais chaque fois on n'oubliera point d'*essuyer l'agitateur* avec soin. Après chaque opération on lave le verre de montre et on l'essuie.

Recommandations. — Voici les recommandations expresses que je fais aux élèves qui suivent cette manière d'opérer :

1° Les verres de montre doivent toujours être secs et transparents;

2° Ne jamais plonger l'agitateur dans une liqueur ou dans un réactif sans l'avoir préalablement essuyé avec soin;

3° On ne doit mouiller avec les réactifs que la partie extrême de l'agitateur, surtout lorsqu'il s'agit du sulfhydrate d'ammoniaque; on fait exception pour la dissolution d'hydrogène sulfuré qui est étendue;

4° Les verres de montre peuvent être chauffés en prenant la précaution de les placer bien au-dessus de la flamme, pour que leur température ne s'élève que graduellement;

5° Les verres de montre que j'emploie pour cet usage sont des *verres blancs bombés*, n° 28 ou 29.

Marche à suivre pour caractériser un sel métallique en dissolution. — 1° Constater la réaction de la liqueur au papier de tournesol, et n'opérer que sur une liqueur à réaction franchement acide; donc si la liqueur est à réaction neutre ou alcaline, on l'acidifie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique; l'addition de l'acide chlorhydrique peut déterminer dans certains cas des précipités dont je ferai connaître la nature plus loin ; je suppose actuellement que l'acide ajouté ne précipite rien, et que la liqueur ne contient aucun sel insoluble, tenu en solution à l'aide d'un acide.

2° On ajoute à la liqueur de *l'hydrogène sulfuré :* il y a ou il n'y a point de précipité.

S'il y a précipité, on y ajoute du *sulfhydrate d'ammoniaque* en excès. Si le précipité se dissout dans le sulfhydrate, on a affaire à un métal du cinquième groupe. Les principaux métaux de ce groupe sont :

L'arsenic, dont le sulfure est jaune vif;
L'étain au maximum, dont le sulfure est jaune sale;
L'antimoine, dont le sulfure est orangé;
L'étain au minimum, dont le sulfure est brun;
Le molybdène, dont le sulfure est brun;
L'or, dont le sulfure est brun ;
Le platine, dont le sulfure est brun noir.

Je rappelle que les sulfures d'or et de platine ne se dissolvent qu'avec une extrême lenteur dans le sulfhydrate.

Le premier réactif à employer pour spécifier le métal en dissolution est la *potasse;* avec l'arsenic, ce réactif ne donne *rien* (on se rappellera que le sulfure d'arsenic est dissous instantanément par l'ammoniaque);

Avec l'étain, précipité blanc, soluble dans un excès de potasse;

Avec l'antimoine, précipité blanc, également soluble dans un excès de réactif; mais la coloration orange du sulfure d'antimoine est suffisante pour le distinguer de l'étain dont le sulfure est blanc sale ou brun ;

Avec le molybdène, précipité brun;

Avec l'or, précipité jaune foncé;

Avec le platine, précipité jaune foncé.

Pour distinguer ensuite l'or du platine, qui donnent avec la potasse des précipités se ressemblant, on emploie le sel ammoniac qui ne produit rien avec le sel d'or, et qui donne un précipité jaune clair avec le platine.

Lorsque le précipité obtenu avec l'hydrogène sulfuré n'est pas soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on a affaire à un métal du quatrième groupe :

Cadmium, dont le sulfure est jaune vif ;
Plomb,
Bismuth,
Cuivre,
Mercure,
Argent,
} dont les sulfures sont noirs ou noir brun foncé.

Après avoir constaté que la liqueur contient un métal de ce groupe, le réactif à employer pour spécifier le métal est *la potasse*.

Le cadmium donnant avec l'hydrogène sulfuré un sulfure jaune insoluble dans le sulfhydrate, ce métal se trouve caractérisé par ce précipité jaune.

L potasse caractérise les autres métaux du quatrième groupe, par la couleur des précipités qu'elle donne dans les dissolutions de leurs sels; ainsi :

Précipité blanc, soluble dans un excès de potasse, plomb ;

Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, bismuth ;

Précipité bleu, insoluble dans un excès de potasse, cuivre (bioxyde) ;

Précipité jaune, insoluble, verdissant à l'air, cuivre (protoxyde) ;

Précipité jaune, insoluble, inaltérable, mercure (maximum) ;

Précipité noir, insoluble, mercure (minimum) ;

Précipité brun clair, insoluble, argent.

Après avoir ainsi spécifié le métal avec la potasse, l'élève pourra contrôler le caractère à l'aide des réactifs particuliers indiqués dans les tableaux.

Des cas particuliers qui peuvent se produire dans l'emploi de l'hydrogène sulfuré. — Les élèves devront se souvenir qu'une liqueur présentant une réaction acide au papier de tournesol, et ne contenant point de métaux des quatrième et cinquième groupes, peut néanmoins donner naissance à un précipité blanc ou blanc jaunâtre. Ce précipité peut être du sulfure de zinc ou du soufre.

Les sels de zinc, dont les dissolutions rougissent le tournesol, précipitent la moitié de leur métal par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de zinc, qui est blanc, se dissout dans les acides faibles. Ce sulfure ne se produit plus lorsqu'on acidifie la liqueur par de l'acide chlorhydrique.

Le précipité blanc jaunâtre de soufre se produit dans les circonstances suivantes :

Dans les liqueurs trop acides ou contenant de l'acide azotique libre ou de l'eau régale ;

Dans les liqueurs contenant, à l'état de liberté, du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide sulfureux et tous les composés réduisant l'hydrogène sulfuré ;

Dans les liqueurs contenant un sel de fer au maximum d'oxydation ; ce sel de fer est réduit au minimum avec dépôt de soufre ;

Dans les liqueurs contenant des sels à acides métalliques facilement réductibles (chromates, manganates, etc.) ; ordinairement dans ce cas les liqueurs colorées changent de couleur et les liqueurs incolores se colorent soit en bleu, soit en vert, soit en violet.

3° Quand la liqueur ne précipite point par l'hydrogène sulfuré, on la traite par le *sulfhydrate d'ammoniaque*, en ayant soin de la saturer préalablement par un peu d'ammoniaque, lorsqu'elle est trop acide.

Si la liqueur précipite, elle peut contenir les métaux suivants, dont la couleur des sulfures ou des oxydes est souvent caractéristique :

Aluminium, oxyde blanc;
Zinc, sulfure blanc;
Manganèse, sulfure rose chair;
Uranium, sulfure rouge brun;
Chrome, oxyde verdâtre;
Fer, sulfure noir;
Nickel, sulfure noir;
Cobalt, sulfure noir.

Lorsque le précipité donné par le sulfhydrate est blanc, le réactif à employer pour distinguer l'aluminium du zinc, est *l'ammoniaque* : l'ammoniaque donne dans les dissolutions de ces métaux, des précipités blancs d'oxydes, mais celui de l'aluminium est à peine soluble dans un excès d'ammoniaque, tandis que celui du zinc se dissout instantanément dans un excès de réactif.

En outre, lorsque l'ammoniaque produit dans une liqueur un précipité blanc insoluble dans un excès d'ammoniaque, l'élève devra constater que la liqueur, traitée par la potasse, donne un précipité blanc soluble dans un excès de réactif; ce qui caractérisera l'alumine. Dans le cas d'insolubilité du précipité dans un excès de potasse, l'élève devra porter son attention sur les sels insolubles tenus en dissolution dans les acides et voir plus loin le chapitre consacré à ces sels.

Pour tous les autres métaux de ce groupe, *la potasse* est le réactif qu'il faut employer pour les distinguer les uns des autres, même quand la couleur du précipité donné par le sulfhydrate est caractéristique, comme pour le manganèse, l'uranium et le chrome. En effet, *la potasse* donne dans les dissolutions salines de ces métaux du troisième groupe, les précipités suivants :

Manganèse, précipité blanc, brunissant à l'air;
Uranium, précipité jaune;
Chrome, précipité verdâtre, soluble dans un excès de potasse;
Fer au minimum, précipité blanc verdâtre, passant au rouille;
Fer au maximum, précipité rouille;
Nickel, précipité vert pomme;
Cobalt, précipité bleu lavande, devenant rose dans un excès de potasse.

Une fois cette distinction faite à l'aide de la potasse, et qui est suffisante, l'élève pourra toujours la contrôler, à l'aide des caractères fournis par les réactifs particuliers qui se trouvent indiqués dans les tableaux.

Cas particuliers qui peuvent se présenter lorsqu'on emploie le sulfhydrate d'ammoniaque. — L'élève qui emploie le sulfhydrate d'ammoniaque doit se rappeler les faits suivants:

Le sulfhydrate introduit dans une liqueur acide s'y décompose, l'ammoniaque sature l'acide, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme toujours un dépôt de soufre, blanc ou blanc jaunâtre, que l'on peut confondre avec les précipités donnés par les sels d'alumine et de zinc; il est donc nécessaire, comme cela a été dit plus haut, de saturer l'acide libre de la liqueur par de l'ammoniaque et il n'y a pas d'inconvénient à ajouter un léger excès ce réactif, même lorsqu'il donne lui-même un précipité, car ce précipité en

contact avec le sulfhydrate, donnera toujours les caractères indiqués plus haut.

Il est rare que les sels d'alumine et de zinc soient purs; ils contiennent presque toujours des traces de fer, principalement les sels d'alumine et le sulfhydrate d'ammoniaque : versé dans les dissolutions de ces sels, au lieu de produire un précipité blanc, il donne un précipité plus ou moins vert sale, que les élèves confondent avec le précipité donné par les sels de chrome. Cette erreur cesse, si l'on se souvient que les dissolutions de chrome sont vertes ou violacées, tandis que les dissolutions des sels d'alumine et de zinc sont incolores; d'autre part, si l'on traite la dissolution examinée par un excès de potasse, les précipités formés par l'alumine et le zinc se dissolvent dans l'excès de réactif; les liqueurs sont incolores, et elles tiennent en suspension de l'oxyde de fer couleur rouille ; dans les mêmes circonstances, les sels de chrome donnent un précipité vert, également soluble dans un excès de potasse, mais la dissolution est d'un beau vert.

Enfin, lorsqu'on emploie un trop grand excès de sulfhydrate, ce réactif, qui est presque toujours coloré en jaune, communique à la liqueur et aux précipités blancs, cette teinte jaunâtre, qui peut tromper l'élève sur la nature du précipité.

4° Lorsque la liqueur à essayer ne précipite ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, on la traite par le *carbonate de soude;* si ce réactif détermine un précipité blanc, cela indique que la liqueur contient un des quatres métaux du deuxième groupe :

Baryum ;
Strontium ;
Calcium ;
Magnésium.

Pour distinguer ces métaux entre eux, on doit employer d'abord une dissolution de *sulfate de chaux* qui les divise en deux groupes : ceux qui donnent un précipité blanc avec ce réactif (baryum et strontium) et ceux qui ne donnent rien (calcium et magnésium).

Le précipité de sulfate de baryte que détermine le sulfate de chaux dans les dissolutions du baryum, se fait instantanément. La précipitation du sulfate de strontiane dans les dissolutions de cette base, se fait au contraire assez lentement et l'on doit toujours attendre quelques instants, avant de se prononcer sur la précipitation de la liqueur.

Lorsque le sulfate de chaux produit un précipité dans la liqueur, on distingue le baryum du strontium, tout simplement à la coloration que la dissolution communique à la flamme ; la coloration verte indique le baryum, la coloration rouge indique le strontium; on peut encore distinguer ces métaux l'un de l'autre, à l'aide d'une dissolution étendue de *bichromate de potasse,* qui précipite en jaune clair les sels de baryte, et qui ne donne rien avec les sels de strontiane.

Quand le sulfate de chaux ne donne point de précipité dans la liqueur, cela indique que celle-ci contient un sel de chaux ou un sel de magnésie ; pour dis-

tinguer ces deux bases l'une de l'autre, il faut employer l'*oxalate d'ammoniaque;* ce dernier précipite en blanc les sels de chaux, et ne donne rien avec les sels de magnésie.

Soins à prendre dans l'emploi du carbonate de soude. — Les liqueurs sur lesquelles on opère étant toujours acides, les premières portions de carbonate de soude que l'on ajoute, saturent d'abord l'acide libre avant de réagir sur le sel, et ce fait pourrait causer des erreurs, si l'opérateur se contentait d'ajouter seulement quelques gouttes du réactif, pour s'assurer qu'il n'y a point formation de précipité; dans ce cas, on doit toujours se rendre compte de la réaction que la liqueur présente au papier de tournesol après l'addition du carbonate de soude, et ne porter un jugement définitif, que lorsque la liqueur bleuît le papier rouge de tournesol.

Le carbonate de soude se transforme assez facilement en bicarbonate en absorbant l'acide carbonique de l'air; et lorsque cette transformation est opérée, ce réactif ne précipite plus à froid les sels de magnésie, mais si l'on chauffe légèrement le mélange, le carbonate de magnésie se précipite. Donc, lorsqu'on suppose que le carbonate de soude a pu passer à l'état de bicarbonate, il est important, dans le cas où il n'y aurait pas de précipité, de chauffer légèrement la liqueur, pour s'assurer que la chaleur ne détermine pas la précipitation du carbonate de magnésie.

5° Lorsqu'une dissolution saline ne précipite ni l'hydrogène sulfuré, ni le sulfhydrate, ni le carbonate de soude, cela indique que le métal en dissolution appartient au premier groupe :

Potassium;
Sodium;
Lithium;
Ammonium.

Dans ce cas le premier réactif à employer est le *chlorure de platine*, qui précipite en jaune clair le potassium et l'ammonium, et ne produit rien avec le sodium et le lithium.

Lorsque le sel de platine précipite en jaune clair, on distingue le potassium de l'ammonium en versant dans la liqueur ou même sur le précipité jaune formé par le platine, de la *potasse;* si le sel en dissolution est ammoniacal, il se dégage immédiatement de l'ammoniaque, reconnaissable à son odeur caractéristique, et aussi aux vapeurs blanches qui se produisent lorsqu'on approche du liquide une baguette de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique un peu étendu d'eau; avec les sels de potasse il ne se produit rien.

Quand le sel de platine n'a produit aucun précipité, il reste à distinguer la soude de la lithine, distinction qui se fait tout simplement, d'après la coloration que la liqueur communique à la flamme :

La soude colore la flamme en jaune;
La lithine colore la flamme en rouge pourpre.

Précautions à prendre dans l'emploi du chlorure de platine comme réac-

tif. — Lorsqu'on emploie le chlorure de platine pour déceler la présence des sels de potasse et des sel ammoniacaux, il faut se rappeler que les chloroplatinates de potassium et d'ammonium qui se produisent ont une certaine solubilité ; ce qui fait que dans les liqueurs un peu étendues, la précipitation du chloroplatinate jaune est assez lente à se faire, principalement pour les sels de potasse ; on active ordinairement cette précipitation en frottant le verre où se fait l'essai, avec l'agitateur en verre, ou mieux en ajoutant un peu d'alcool à la liqueur. Dans tous les cas, le précipité se manifeste toujours, après quelques minutes d'attente.

Lorsque le sel en dissolution est un iodure, la liqueur se colore fortement en rouge brun, presque noir, sous l'influence du sel de platine, ce qui empêche souvent de voir le précipité jaune caractéristique ; si l'on opère sur un verre de montre, il suffit de regarder le dessous du verre, en élevant celui-ci au-dessus des yeux, pour apercevoir le précipité jaune au fond, ou de décanter le liquide et de laver le précipité avec de l'eau mélangée d'alcool. Le même incident se produit avec les sels de potasse et les sels ammoniacaux à acides colorés, chromates, manganates, ferricyanures, etc.

Cas particuliers dans lesquels la dissolution d'un sel à réaction neutre ou acide, précipite en blanc lorsqu'on l'acidifie par l'acide chlorhydrique. — Lorsqu'un sel métallique en dissolution précipite en blanc par l'addition de l'acide chlorhydrique, le métal en dissolution est l'argent, le mercure au minimum d'oxydation ou le plomb. On distingue immédiatement le précipité fourni par ces métaux à l'aide de l'ammoniaque, employée en excès pour saturer l'acide.

Si le précipité se dissout dans l'ammoniaque, argent ;

Si le précipité devient noir, mercure ;

Si le précipité reste blanc, plomb.

D'autre part, le chlorure d'argent précipité est complètement insoluble dans l'eau et dans l'eau régale. Le protochlorure de mercure est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'eau régale. Le chlorure de plomb est soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose sous forme d'aiguilles par le refroidissement. Les dissolutions très étendues des sels de plomb ne précipitent pas par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on acidifie la dissolution d'un sel de baryte, soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide azotique, il peut se produire un précipité blanc cristallin de chlorure ou d'azotate de baryum, insolubles dans les liqueurs acides; ce précipité disparaît lorsqu'on étend la liqueur de beaucoup d'eau. Ce caractère doit toujours être présent à la pensée, principalement lorsqu'on emploie le chlorure de baryum pour la recherche des acides.

Une dissolution saline neutre ou à réaction acide, peut encore présenter les caractères suivants lorsqu'on l'acidifie par l'acide chlorhydrique :

Un chlorate dégage du chlore ;

Un sulfite dégage de l'acide sulfureux ;

Un hyposulfite dégage de l'acide sulfureux en même temps qu'il se fait un dépôt de soufre.

Des dissolutions contenant un sel insoluble dissous dans un acide. — Lorsqu'on veut embarrasser un élève dans la détermination de la base d'un sel en dissolution, on lui donne une liqueur qui contient un sel alcalino-terreux ou terreux, insoluble dans l'eau, mais dissous dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique; une pareille liqueur se comporte avec les trois principaux réactifs comme un sel d'alumine ou comme un sel de zinc : elle précipite en blanc plus ou moins pur, par le sulfhydrate d'ammoniaque, et par le carbonate de soude. Les phosphates et les borates alcalino-terreux ou à base de magnésie, sont les seuls qui peuvent entrer dans la composition de ces liqueurs; les arséniates précipitant par l'hydrogène sulfuré, ne peuvent être employés.

Donc, lorsqu'un élève se trouve en présence d'une liqueur qui précipite en blanc par le *sulfhydrate*, par le *carbonate de soude*, ou par *l'ammoniaque*, il devra, avant de se prononcer, essayer sa liqueur par un excès de potasse, et si le précipité blanc qui se forme reste insoluble dans l'excès de potasse, cela indique que la base n'est ni du zinc ni de l'alumine.

Voici maintenant comment il faut procéder pour distinguer la base et l'acide dans ces conditions :

1° Dans une partie de la liqueur, on ajoute une goutte d'acide sulfurique, ou d'un sulfate ; s'il y a un précipité, cela indique la présence de la baryte ou de la strontiane; dans ce cas, on recueille le précipité et on l'essaie à la flamme pour constater la coloration qu'il communique à cette flamme :

Coloration vert pâle, baryte;

Coloration rose, strontiane.

2° Si la liqueur ne précipite point par l'acide sulfurique, on en sature une autre portion par l'*ammoniaque*, puis on redissout le précipité qui se forme, dans l'*acide acétique*, enfin on y ajoute de l'*oxalate d'ammoniaque* qui précipite en blanc, lorsque la base est la chaux, et qui ne donne rien lorsque la base est la magnésie.

Pour déterminer l'acide, on sature une certaine quantité de la liqueur par l'*ammoniaque*, on jette le précipité qui se forme, sur un filtre, on l'y lave à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'azotate d'argent ne précipite plus la liqueur qui filtre, puis on met une portion du précipité sur un verre de montre, et on le mouille avec l'*azotate d'argent :* si le précipité devient jaune, l'acide est de l'acide phosphorique si le précipité reste blanc et prend une teinte brun clair, l'acide est de l'acide borique.

On peut encore distinguer l'acide contenu dans le précipité donné par l'ammoniaque, en desséchant ce précipité et en le chauffant à la flamme du chalumeau, après l'avoir mélangé avec du bisulfate de potasse et du spath fluor : si la flamme ne se colore pas, ou présente seulement une légère teinte jaune verdâtre, on est en présence de l'acide phosphorique.

Si la flamme se colore en vert émeraude, on est en présence de l'acide borique.

Observations sur les dissolutions à réaction alcaline, ou contenant un se à acide métallique. —Une liqueur qui présente une réaction alcaline au papier

de tournesol doit être saturée par un léger excès d'acide chlorhydrique, avant d'être soumise aux réactifs qui doivent caractériser la base en dissolution.

L'alcalinité d'une liqueur est ordinairement due à la potasse, à la soude ou à l'ammoniaque: soit que ces bases soient en combinaison avec des acides faibles, comme dans les carbonates, borates, etc., ou avec des acides métalliques, comme dans les tungstates, les stannates, etc., soit que ces bases servent de dissolvants à certains oxydes métalliques.

Lorsqu'on sature une liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, il arrive souvent que l'on voit se produire un précipité; lorsque ce précipité se redissout dans un excès d'acide, on opère à la manière ordinaire, pour caractériser la base métallique, en dehors des alcalis qui servaient de dissolvants ou de bases aux acides métalliques.

Lorsque le précipité ne se redissout pas dans l'excès d'acide, cela indique un acide métallique, tel que les acides tungstique, molybdique, stannique, antimonique, etc. ; du chlorure de plomb si ce métal est dissous dans de la potasse ou dans de la soude; ou du chlorure d'argent, si la liqueur doit son alcalinité à de l'ammoniaque ; dans ce cas l'élève spécifiera l'acide métallique ou le métal de la manière suivante:

Dans la liqueur rendue acide, mettre quelques morceaux de *zinc* qui réduisent le précipité métallique, et on constate :

Si la liqueur devient bleue et reste bleue, tungstène;

Si la liqueur devient bleue, puis brune, molybdène ;

Si la liqueur reste incolore, tandis que le précipité devient noir gris métallique, et que le zinc se recouvre lui-même du métal réduit, étain, plomb, antimoine, argent.

Pour distinguer dans ce cas ces derniers métaux, on sature de la liqueur alcaline par l'*hydrogène sulfuré :* si l'hydrogène sulfuré produit un précipité noir, le métal est du plomb, si la liqueur est alcaline par la potasse ou la soude; le métal est de l'argent, si l'alcalinité de la liqueur est due à l'ammoniaque. Lorsque l'hydrogène sulfuré n'a pas donné de précipité, on précipite le sulfure métallique formé par l'*acide chlorhydrique:*

Précipité blanc jaunâtre, étain;

Précipité orangé, antimoine.

Une liqueur contenant de la potasse ou de la soude libre peut contenir les métaux suivants :

Aluminium, chrome, zinc, tungstène, molybdène, étain, antimoine, plomb et arsenic.

Toutes ces dissolutions sont incolores, à l'exception de celle du chrome qui est d'un beau vert, et cette dissolution est également la seule qui se décompose lorsqu'on la fait bouillir; elle dépose de l'oxyde vert de chrome et devient incolore.

Une liqueur qui contient de l'ammoniaque libre peut contenir les métaux suivants, en dehors des métaux alcalins :

Baryum, strontium, calcium, magnésium, manganèse, nickel, cobalt, zinc, cadmium, cuivre, argent et arsenic.

Une dissolution ammoniacale peut également contenir du protoxyde de fer en dissolution, mais au contact de l'air, cet oxyde se précipite instantanément en noir verdâtre, puis passe à la couleur rouille ensuite.

La dissolution du manganèse dans l'ammoniaque dépose aussi de l'oxyde de manganèse qui est brun, lorsque la liqueur ne contient pas assez de sel ammoniac pour retenir tout le manganèse en solution.

La dissolution ammoniacale du cuivre est bleu azur très foncé; celle du nickel est bleu violacé; celle de cobalt, jaune d'abord, brunit à l'air. Toutes les autres dissolutions sont incolores.

Une dissolution ammoniacale peut également contenir des traces d'alumine et d'oxyde de plomb.

Les dissolutions dont l'alcalinité est due à du carbonate d'ammoniaque, peuvent encore contenir de l'urane; dans ce cas la liqueur est jaune clair.

MARCHE MÉTHODIQUE

A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES MÉTAUX

La marche méthodique à suivre dans l'analyse qualitative, que je donne ici pour reconnaître les métaux, est simple; elle est faite de telle sorte que, en supposant, ce qui n'arrive jamais, qu'une liqueur contienne tous les métaux, et je n'en excepte que quelques-uns très rares, tels que le niobium, le thorium, le didyme et autres métaux de la même famille, le chimiste le moins exercé pourra les séparer les uns des autres et les caractériser, s'il suit avec soin toutes les opérations qui y sont décrites.

Je fais figurer dans ma méthode certains métaux que l'on considère comme rares, mais qui cependant se rencontrent quelquefois dans les matières les plus communes, et qui échappent souvent à l'analyse.

EXAMEN PHYSIQUE

Quand la matière à analyser est solide, on examine d'abord ses propriétés physiques : *couleur*, *éclat*, *densité*, *dureté*, *forme cristalline*, etc., etc. Les propriétés physiques des liquides doivent également être examinées.

ESSAIS AU CHALUMEAU

Lorsque la matière est solide, il est bon, avant de la dissoudre, de la soumettre aux divers réactifs du chalumeau pour apprécier *à priori* les principaux métaux et les principaux acides dont elle est composée.

On commencera toujours par introduire, gros comme un grain de millet, de

la matière dans un petit tube bouché à une de ses extrémités. On essuie la paroi interne du tube avec du papier à filtre enroulé, de manière à enlever toute poussière et toute humidité; on introduit dans le tube un papier rouge de tournesol et un papier bleu, ensuite l'on chauffe légèrement d'abord, puis enfin fortement, en s'aidant même du chalumeau. Pendant cette opération, on examine comment se comporte la matière: par exemple, si elle change de couleur, et si ce changement se maintient après le refroidissement, si elle est fusible, si elle se boursoufle avant de fondre, si elle est volatile, si elle dégage de l'eau (on s'assure si cette eau est acide, alcaline, ou neutre), si elle contient des matières organiques reconnaissables à leur odeur de *brûlé*, si elle dégage des vapeurs colorées ou odorantes, etc., etc.

Les autres essais que l'on doit faire au chalumeau sont décrits au chapitre des essais au chalumeau.

PARTIE SOLUBLE DANS L'EAU

On met un peu de la matière de côté pour répéter les essais, si cela devenait nécessaire, puis on pulvérise le reste et on le fait bouillir avec de l'eau distillée, pour séparer la partie soluble dans l'eau de la partie insoluble, lorsqu'il y en a une; on filtre, et la liqueur est traité par les réactifs ordinaires, comme il va être dit plus loin, après toutefois s'être assuré si elle contient quelque chose, ce que l'on reconnaît en en évaporant quelques gouttes sur la lame de platine.

La partie insoluble est lavée sur le filtre, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent bien pures.

ATTAQUE DES MATIÈRES INSOLUBLES DANS L'EAU PAR LES ACIDES

La partie insoluble dans l'eau, bien lavée, est traitée par les acides. Lorsque le chalumeau aura décelé la présence de l'argent et du plomb, on emploiera l'acide azotique seul; dans tous les autres cas, on attaque la matière par l'eau régale. On évapore à sec, on reprend de nouveau la matière par le même acide, on fait bouillir pendant quelque temps, on évapore le plus possible l'excès d'acide, puis on étend d'eau distillée en observant bien si cette eau qu'on ajoute ne détermine point de précipité, comme cela arrive lorsqu'on opère en présence de l'étain, de l'antimoine, du bismuth, etc. Dans le cas où il y a précipité, on redissout celui-ci au moyen de l'acide employé pour dissoudre la matière. Enfin l'on filtre la liqueur pour séparer la partie insoluble dans les acides: cette partie insoluble est lavée sur le filtre avec de l'eau distillée; on la dessèche ensuite pour lui faire subir plus tard le traitement à la potasse qui sera décrit plus loin.

Après avoir ainsi opéré la dissolution de la matière dans l'eau et dans les acides, on fait subir aux liqueurs les traitements qui vont suivre.

Il faut se rappeler qu'on doit toujours mettre de côté une partie de la

liqueur qu'on essaye, afin de pouvoir contrôler au besoin les premiers essais, et, comme on le verra plus loin, pour servir à caractériser la présence des sels ammoniacaux. On ne doit opérer que sur des liqueurs légèrement acides.

TRAITEMENT PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ

Après s'être assuré que la dissolution de la matière précipite par l'hydrogène sulfuré en dissolution, on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur filtrée ne précipitent plus par ce réactif. Alors on filtre pour séparer les sulfures qui ont pris naissance, on lave ensuite ces sulfures avec de l'eau distillée contenant un peu d'hydrogène sulfuré, pour empêcher la sulfatisation de certains métaux.

Les métaux qui sont précipités dans cette opération sont :

Le *cadmium* le *plomb*, *le bismuth*, le *cuivre*, le *mercure*, l'*argent*, le *molybdène*, l'*arsenic*, *l'étain*, l'*antimoine*, *l'or*, le *platine* et tous les métaux qui accompagnent ce dernier métal dans sa mine : *palladium*, *rhodium*, *ruthénium*, *iridium* et *osmium*, enfin du *soufre*.

SULFURES SOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

Les sulfures des métaux précédents, une fois bien lavés, sont mis en digestion, à une douce chaleur, dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, qui a la propriété de dissoudre les sulfures d'*arsenic*, d'*étain*, d'*antimoine*, de *molybdène*, d'*or*, de *platine* et d'*iridium*. Quelquefois cependant, le sulfure de platine ne se dissout pas dans le sulfhydrate.

On filtre la liqueur, les sulfures insolubles dans le sulfhydrate restent sur le filtre, sur lequel on les lave avec beaucoup de soin avec de l'eau distillée contenant un peu de sulhydrate d'ammoniaque.

On sature le sulfhydrate d'ammoniaque qui a filtré, par un petit excès d'acide chlorhydrique étendu ; les sulfures en dissolution se précipitent de nouveau, mélangés d'un excès de soufre ; on les jette sur un filtre où on les lave à l'eau distillée ; enfin, on les caractérise de la manière suivante :

Arsenic. — On verse sur le filtre où sont les sulfures, de l'ammoniaque qui filtre en entraînant le sulfure d'arsenic s'il y en a dans le précipité.

La liqueur ammoniacale filtrée est saturée par l'acide chlorhydrique qui reprécipite le sulfure d'arsenic avec sa couleur jaune caractéristique et qui doit être complètement volatil lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine ou dans un petit tube bouché.

Les sulfures qui restent sur le filtre sont lavés de nouveau, séchés et calcinés dans une petite capsule pour chasser le soufre ; après refroidissement de la capsule, on traite par de l'acide chlorhydrique bouillant qui transforme les sulfures d'étain et d'antimoine en chlorures de ces métaux. Le molyb-

dène, l'or, le platine et l'iridium restent sous forme de poudre noire, qu'on lave à l'eau distillée.

Antimoine. — A la dissolution des chlorures d'étain et d'antimoine, on ajoute de l'acide tartrique et l'on étend d'eau; puis, dans une partie de la liqueur, on plonge une lame d'étain bien propre; s'il y a de l'antimoine, il se précipite sur l'étain, sous forme de poudre noire qui, réunie en culot, donne un métal cassant.

Étain.— On caractérise l'étain en précipitant l'antimoine et l'étain de l'autre partie de la liqueur, à l'aide d'une lame de zinc; la poudre noire métallique qu'on obtient ainsi est lavée, puis traitée par de l'acide chlorhydrique étendu d'un quart d'eau, qui dissout l'étain seul. La dissolution précipite alors en brun par l'hydrogène sulfuré ; on peut encore y caractériser l'étain, en précipitant par un excès de potasse qui redissout le protoxyde d'étain qui se forme d'abord, puis on s'assure si la dissolution alcaline réduit le réactif cupro-potassique (réactif du sucre), ce que fait le protoxyde d'étain en dissolution alcaline.

Il est bon de rappeler aussi que les dissolutions d'étain et d'antimoine donnent, avec l'hydrogène sulfuré, des précipités colorés caractéristiques.

Molybdène. — Le molybdène, l'or, le platine et l'iridium se trouvent dans le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, comme il a été dit plus haut. On attaque donc ce résidu, d'abord par de l'acide sulfurique concentré et bouillant; s'il existe du molybdène dans le résidu, la liqueur prend une coloration bleue des plus intenses, due à un sulfate de molybdène qui se forme.

Iridium. — On décante la liqueur bleue et on lave le résidu avec de l'eau distillée, puis on le traite avec de l'eau régale de moyenne concentration qui dissout l'or et le platine, et laisse l'iridium comme résidu.

Or, platine. — On évapore l'eau régale presque à siccité, on reprend par quelques gouttes d'eau, puis on caractérise l'or en versant dans la moitié de la liqueur un peu de protochlorure d'étain, qui donne naissance à un précipité de pourpre de Cassius. L'autre moitié de la liqueur est additionnée de sel ammoniac qui forme un précipité jaune caractéristique s'il y a du platine.

SULFURES INSOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

Les métaux précipités par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures ne se sont point dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque, sont caractérisés de la manière suivante :

Osmium. — On traite ces sulfures par l'acide azotique concentré et bouillant, dans une capsule de porcelaine; s'ils contiennent de l'osmium, il se dé-

gage à l'état d'acide osmique, facile à reconnaître à son odeur particulière et à l'irritation qu'il produit sur les yeux. On évapore le plus possible l'excès d'acide azotique, puis on reprend par de l'eau distillée : il est bon d'observer ici si l'eau que l'on ajoute ne détermine point de précipité comme il a déjà été dit plus haut, ce qui serait l'indice de la présence du bismuth; dans ce cas on ferait disparaître le précipité au moyen de quelques gouttes d'acide azotique.

Plomb. — Le plomb reste à l'état de sulfate de plomb qui est blanc, le mercure, le rhodium, le ruthénium, et souvent le *platine* à l'état de sulfures non attaqués, le tout mélangé à du soufre mou. On décante la liqueur acide, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on y caractérise le plomb en versant dessus de la potasse qui dissout le sulfate de plomb, on décante la potasse, et on y verse de l'hydrogène sulfuré, qui détermine un précipité noir de sulfure de plomb.

Mercure. — Les sulfures de mercure, de ruthénium et de *platine* lorsqu'il y en a, sont lavés de nouveau à l'eau distillée pour enlever la potasse qui les mouille, puis on les fait sécher. Enfin, on les introduit dans un petit tube bouché et on les chauffe fortement; s'il y a du mercure son sulfure se volatilise complètement et se condense dans la partie froide du tube, sous forme d'enduit couleur de cinabre et cristallin; comme de petites quantités de sulfure de mercure pourraient être masquées par du soufre qui se volatilise; en même temps, il est bon de caractériser le mercure en faisant dissoudre la partie volatilisée dans de l'eau régale : la dissolution filtrée doit précipiter en jaune par la potasse.

Platine. — Lorsque le sulfure de platine ne s'est pas dissous dans le sulfhydrate, il reste à l'état de sulfure noir, non volatil; on le traite par l'eau régale, on évapore à sec, on reprend par une goutte d'eau, puis on ajoute du sel ammoniac qui détermine la précipitation du chloroplatinate d'ammoniaque qui est caractéristique.

Rhodium. — Le résidu non volatil est fondu avec du bisulfate de potasse qui n'attaque que le rhodium en prenant une teinte rose, qu'il communique à la liqueur lorsqu'on reprend par l'eau.

Ruthénium. — Le ruthénium reste insoluble à l'état d'oxyde brun; cet oxyde se dissout dans la potasse en fusion en formant un ruthéniate de potasse qui colore l'eau en brun.

Argent. — On verse quelques goutes d'acide chlorhydrique dans la liqueur acide séparée du sulfate de plomb et des sulfures de mercure, de rhodium et de ruthénium; s'il se forme un précipité blanc cailleboté, soluble dans l'ammoniaque, on est assuré de la présence de l'argent.

Cuivre. — La liqueur est bleue lorsqu'elle renferme du cuivre ; elle devient verte lorsqu'on y ajoute l'acide chlorhydrique pour caractériser l'argent; enfin, lorsqu'on a séparé, par décantation, le chlorure d'argent quaud il y en a, on reconnaît le cuivre à la teinte bleue très intense que prend le liquide lorsqu'on y verse de l'ammoniaque en excès. Lorsque la liqueur ne contient pas assez de cuivre pour être colorée en bleu, on s'assure quand même de la présence de ce métal en versant, dans quelques gouttes de la liqueur, du ferrocyanure de potassium qui colore la dissolution en rose pourpre.

Bismuth. — Si l'ammoniaque que l'on a versée dans le liquide pour y caractériser le cuivre, y détermine un précipité blanc insoluble dans un excès d'ammoniaque et insoluble dans la potasse, c'est l'indice de la présence du bismuth; si le précipité se dissolvait dans la potasse, il serait dû à du plomb, car le sulfate de plomb n'étant pas tout à fait insoluble dans les liqueurs acides, il en reste souvent en dissolution; il est donc important de s'assurer si le précipité obtenu par l'ammoniaque est soluble ou non dans la potasse.

Palladium. — Le cadmium et le palladium restent en dissolution dans la liqueur ammoniacale, et, lorsque celle-ci est incolore, on s'assure de la présence de ces métaux en y versant de l'iodure de potassium, qui précipite tout le palladium à l'état d'iodure ammoniacal jaune orangé lorsqu'on sature l'excès d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.

Cadmium. — Lorsqu'on a séparé l'iodure de palladium ammoniacal par filtration, on verse dans la liqueur de l'hydrogène sulfuré, qui précipite alors du sulfure de cadmium, dont la couleur jaune est caractéristique.

Lorsque le cuivre existe dans la liqueur, il faut, avant d'y verser l'hydrogène sulfuré, y ajouter du cyanure de potassium en quantité suffisante pour décolorer le liquide; on peut alors y verser l'hydrogène sulfuré, qui précipite le sulfure jaune de cadmium sans agir sur le cuivre.

TRAITEMENT PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

La liqueur mère qui a été traitée par de l'hydrogène sulfuré, et séparée par filtration des sulfures précédents, est soumise à l'action du sulfhydrate d'ammoniaque employé en petit excès. Il peut se précipiter alors les corps suivants : du *soufre*, des sulfures de *fer*, de *manganèse*, de *cobalt*, de *nickel*, de *zinc* et d'*uranium*, des oxydes de *chrome* et de *cérium*, de l'acide *titanique*, de 'alumine, de la *glucine*, des *phosphates*, *borates* et *oxalates* terreux et alcalino-terreux.

Nickel, cobalt. — On lave le précipité avec de l'eau contenant un peu d'hydrogène sulfuré pour empêcher la sulfatisation, puis on le fait digérer à une douce chaleur dans l'acide chlorhydrique étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau, qui dissout tout, à l'exception des sulfures de cobalt et de nickel, qui

restent mélangés avec le soufre. On filtre la liqueur acide, on lave le résidu insoluble qui reste sur le filtre, on le dessèche et on le calcine dans une capsule de porcelaine pour chasser le soufre qui brûle ou se volatilise; puis, après avoir laissé refroidir la capsule, on traite le résidu par de l'eau régale, on évapore le plus possible l'excès d'acide et on reprend par l'eau. On verse alors dans la liqueur de l'ammoniaque qui redissout le précipité qui se forme d'abord et qui colore le liquide soit en bleu violacé très beau quand il n'y a que du nickel, soit en brun clair, fonçant beaucoup à l'air, si c'est du cobalt.

Pour s'assurer si la liqueur ammoniacale ne renferme pas les deux métaux à la fois, on y ajoute d'abord quelques gouttes de permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en rose, puis on sursature par un excès d'acide chlorhydrique; ensuite, on additionne la liqueur d'un peu d'alcool. Dans ces conditions, si la liqueur contient une quantité sensible de cobalt, elle dépose immédiatement un précipité rose vif de chorhydrate roséocobaltique, précipité qui n'est complet qu'après vingt-quatre heures si le cobalt n'existe qu'en très petite quantité dans la dissolution. On caractérise ensuite le nickel en filtrant, puis on sature la liqueur par un léger excès d'ammoniaque, on y verse de nouveau du permanganate de potasse, qui précipite le manganèse; on porte à l'ébullition pour décomposer l'excès de permanganate employé, on filtre et dans la liqueur filtrée on constate le nickel soit par le précipité noir que l'hydrogène sulfuré y détermine, soit par la couleur bleu violacé de la liqueur ammoniacale elle-même lorsque le nickel est abondant.

La liqueur chlorhydrique, qui a dissous les sulfures et les oxydes dont il est question dans ce deuxième traitement, est additionnée de quelques gouttes d'acide azotique, et portée à l'ébullition, opération qui a pour but de faire passer le fer au maximum d'oxydation, puis on y caractérise les métaux de la manière suivante :

On ajoute à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher que l'ammoniaque ne précipite le manganèse, puis on y verse de l'ammoniaque; il se fait alors un précipité d'un jaune pur avec l'urane, jaune rouille avec le fer, gris verdâtre avec le chrome et blanc avec l'oxyde titanique, l'oxyde de cérium (celui-ci jaunit à l'air), la glucine, l'alumine et les phosphates, borates et oxalates terreux et alcalino-terreux, ou bien un mélange de tous ces corps.

Manganèse, zinc. — On jette le précipité sur un filtre et la liqueur ammoniacale qui filtre contient le manganèse et le zinc; on s'assure que ces métaux existent dans la dissolution en versant du sulfhydrate d'ammoniaque dans quelques gouttes de la liqueur; s'il y a un précipité, on verse un excès de potasse dans le liquide ammoniacal et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; on voit alors se former un précipité blanc qui brunit rapidement s'il y a du manganèse; ce précipité doit colorer les fondants en violet améthyste au feu d'oxydation. La liqueur potassique retient le zinc d'où on le précipite en blanc par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Uranium. — Le précipité obtenu avec l'ammoniaque est lavé avec soin sur le filtre avec de l'eau distillée, puis on le fait digérer à une douce température

dans le bicarbonate d'ammoniaque qui dissout l'urane, la glucine et l'oxyde de cérium. On filtre, et la liqueur filtrée, portée à l'ébullition, abandonne, à l'état de carbonates, les oxydes qu'elle avait dissous; les carbonates de glucine et de cérium sont blancs, le carbonate double d'urane et d'ammoniaque qui prend naissance dans cette réaction, est d'un beau jaune caractéristique; la coloration plus ou moins jaune du précipité est donc un indice de la présence de l'urane; ce précipité doit, du reste, colorer les fondants en vert émeraude au feu de réduction, et en vert jaunâtre au feu d'oxydation. Il ne faut point oublier que l'oxyde de fer se dissout un peu dans les carbonates alcalins.

Glucine. — On s'assure de la présence de la glucine en traitant le précipité par une dissolution de potasse qui dissout la glucine. On filtre, on sature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, et on précipite la glucine par l'ammoniaque.

Cérium. — On sépare le cérium de l'urane en dissolvant les deux carbonates séparés de la glucine, comme il vient d'être dit, dans l'acide chlorhydrique étendu; on verse ensuite dans la liqueur de l'acide oxalique, qui forme immédiatement un précipité blanc d'oxalate de cérium lorsque ce métal existe dans la liqueur.

Chrome. — On lave de nouveau le précipité séparé des bases précédentes par le bicarbonate d'ammoniaque, puis on l'arrose sur le filtre avec de la potasse qui dissout l'alumine et l'oxyde de chrome. Quand la liqueur potassique qui filtre est verte, c'est l'indice qu'elle renferme du chrome; il suffit alors de la faire bouillir pour que l'oxyde de chrome se précipite entièrement avec sa teinte verdâtre.

Alumine. — La liqueur potassique, séparée de l'oxyde de chrome par filtration, peut renfermer de l'alumine dont on caractérise la présence en saturant la potasse par l'acide chlorhydrique, puis en y versant du carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine.

Fer. — Après le traitement du précipité par la potasse, le fer et le titane restent sur le filtre avec les phosphates, les borates et les oxalates terreux et alcalino-terreux; on les lave à l'eau distillée pour enlever la potasse, puis on dissout une partie de ce résidu dans l'acide chlorhydrique étendu. Quelques gouttes de la liqueur donnent un précipité de bleu de Prusse avec le ferrocyanure de potassium, ce qui caractérise le fer.

Titane. — Dans une partie de la liqueur acide on plonge une lame de zinc qui détermine une coloration bleue, lorsque le titane existe dans la dissolution.

Oxalates. — Enfin, dans l'autre partie de la liqueur acide, on fait dissoudre de l'acide tartrique en excès, puis on y verse de l'ammoniaque qui détermine la précipitation des oxalates de chaux, de baryte et de strontiane s'il y en avait

dans la matière. Les bases de ces oxalates se caractérisent en calcinant le précipité séparé par filtration ; le résidu de la calcination est repris par l'acide chlorhydrique étendu, et on opère la séparation des bases alcalino-terreuses et terreuses comme il va être dit plus loin.

Phosphates. — On verse dans la liqueur ammoniacale, séparée des oxalates, s'il y en a, du sulfate de magnésie saturé de sel ammoniac, de manière qu'il ne précipite point par l'ammoniaque, et on laisse la liqueur en repos après l'avoir agitée vivement ; s'il y a de l'acide phosphorique, il se précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien cristallin, qui adhère fortement aux parois des vases où se fait la précipitation, et qui doit devenir jaune en présence de l'azotate d'argent.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ne se forme quelquefois que vingt-quatre ou quarante-huit heures après.

Borates. — On caractérise les borates en desséchant l'autre partie du résidu laissée sur le filtre (voy. le fer), puis, après avoir mélangé ce résidu avec du bisulfate de potasse et du fluorure de calcium en poudre très fine, on chauffe le mélange au chalumeau sur le fil de platine ; s'il y a de l'acide borique dans le résidu, la flamme se colore en vert ; cette réaction est très sensible, et permet de retrouver des traces d'acide borique.

Vanadium. — La liqueur mère, précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque et séparée, par filtration, des sulfures et des oxydes dont il vient d'être parlé, est colorée en brun pourpre plus ou moins foncé lorsqu'elle renferme du vanadium dont le sulfure est soluble dans le sulfhydrate : on caractérise ce métal en versant dans la liqueur de l'acide chlorhydrique qui précipite du sulfure de vanadium brun mélangé avec un grand excès de soufre qui masque souvent sa présence ; on filtre, on lave le précipité, on le dessèche, puis on le calcine dans une petite capsule de porcelaine ; le soufre se volatilise et le sulfure de vanadium se grille ensuite et laisse un résidu brun très fusible d'acide vanadique très soluble dans l'ammoniaque, et les alcalis fixes.

TRAITEMENT PAR LE CARBONATE D'AMMONIAQUE

Baryte, strontiane, chaux. — Les métaux précédents ayant été séparés par l'hydrogène sulfuré et par le sulfhydrate d'ammoniaque, de la liqueur mère, on porte celle-ci à l'ébullition pour chasser l'excès de sulfhydrate. On filtre après pour séparer le soufre qui se dépose pendant l'ébullition, puis, dans la liqueur filtrée, on verse un petit excès de carbonate d'ammoniaque, ou plutôt de bicarbonate de la même base, qui précipite à l'état de carbonates : la baryte, la strontiane et la chaux ; mais qui retient en dissolution la magnésie. On filtre, on lave les carbonates avec de l'eau distillée, puis on les traite par de l'acide hydrofluosilicique employé en excès. La baryte reste à l'état d'hydrofluosilicate de baryte insoluble, tandis que la strontiane et la chaux se dissolvent. On s'assure

de la présence de ces deux bases en versant d'abord dans une partie de la liqueur acide de la dissolution saturée de sulfate de chaux, qui précipite la strontiane à l'état de sulfate. On caractérise la chaux en versant dans l'autre partie de la liqueur une dissolution d'oxalate de strontiane.

Magnésie. — La liqueur mère, après avoir précipité les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux, est évaporée à siccité, puis calcinée pour volatiliser tous les sels ammoniacaux qu'elle renferme. On reprend le résidu par l'eau distillée, et s'il reste une partie blanche insoluble, on peut être assuré de la présence de la magnésie, facile à reconnaître en la dissolvant dans un acide et en traitant la liqueur par les réactifs particuliers de la magnésie.

Il arrive toujours que, lorsque la matière contenait du manganèse, le résidu de magnésie est coloré en brun foncé par du manganèse qui a échappé au sulfhydrate d'ammoniaque; il devient donc nécessaire de bien caractériser la magnésie, au moyen des réactifs qui lui sont propres, lorsque le résidu est coloré en brun, car ce résidu pourrait bien n'être que de l'oxyde de manganèse.

RECHERCHE DES MÉTAUX ALCALINS

Quand on a évaporé la liqueur et calciné pour chasser les sels ammoniacaux comme il vient d'être dit pour rechercher la magnésie, s'il reste un résidu qui soit soluble en entier ou en partie dans l'eau, on peut être assuré de la présence de la potasse, de la soude ou de la lithine, ou bien de ces diverses bases ensemble; on opère alors de la manière suivante :

Lithine, potasse. — On sature, aussi exactement que possible, les carbonates alcalins par de l'acide chlorhydrique, on concentre la dissolution, puis on l'essaye au chalumeau avec un fil de platine, afin de s'assurer de la présence de la lithine qui est caractérisée par la coloration rouge carmin que prend la flamme. Ensuite, on divise la liqueur en deux parties : dans l'une, on verse du bichlorure de platine qui donne un précipité jaune cristallin de chloroplatinate de potasse, quand cette base existe dans la liqueur; pour que cette réaction soit nette, il faut se rappeler que la liqueur doit être assez concentrée; le précipité ne se forme quelquefois que vingt-quatre heures après.

Soude. — Dans l'autre partie du liquide, on verse du biméta-antimoniate de potasse et on l'agite fortement avec une baguette de verre; s'il y a de la soude, on obtient un précipité blanc, grenu, de biméta-antimoniate de soude. On peut aussi caractériser la soude à la coloration jaune qu'elle communique à la flamme du chalumeau.

Ammoniaque. — Enfin, on s'assure de la présence des sels ammoniacaux, en opérant sur la liqueur primitive dont on a fait une réserve.

Il suffit alors de traiter cette liqueur par un excès de potasse et de chauffer dans un tube; s'il existe des sels ammoniacaux, il se dégage de l'ammoniaque

gazeuse facile à reconnaître à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol.

TRAITEMENT DE LA PARTIE INSOLUBLE DANS LES ACIDES

Silice. — La partie insoluble dans les acides est traitée par de la potasse fondue au creuset d'argent. On doit projeter la matière pulvérisée en poudre très fine par petites portions dans la potasse en fusion; l'attaque est terminée après quelques minutes de contact avec l'alcali fondu. On laisse refroidir, puis on dissout la masse dans l'eau, on verse le tout dans une capsule de porcelaine, on sature par un excès d'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec, on reprend de nouveau par de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir quelques minutes, puis on filtre après avoir étendu d'eau distillée. On sépare ainsi la silice qui est devenue insoluble dans les acides.

La liqueur filtrée est soumise ensuite aux divers traitements qui ont été décrits précédemment.

On ne doit attaquer la matière, au creuset d'argent, qu'après s'être assuré, au moyen du chalumeau, qu'elle ne renferme point de métaux pouvant se réduire.

Les matières insolubles dans les acides renferment quelquefois de la potasse on doit donc caractériser celle-ci avant de faire l'attaque par la potasse; pour cela, on pulvérise la matière en poudre aussi fine qu'on peut le faire, puis on attaque cette poudre par de l'acide sulfurique concentré au creuset de platine; on chauffe d'abord légèrement, puis on volatilise l'excès d'acide, enfin on calcine au rouge sombre pendant quelques minutes; quand le creuset est refroidi, on reprend la matière par de l'eau distillée bouillante, on filtre, on évapore la liqueur filtrée de manière à n'obtenir que quelques gouttes de liquide, dans lequel on verse du bichlorure de platine additionné d'acide chlorhydrique; s'il y a de la potasse dans la matière, on obtient le précipité jaune caractéristique dont j'ai déjà parlé plus haut (voy. la potasse).

OBSERVATIONS

Dans la marche méthodique que je viens d'exposer, j'ai supposé qu'on opérait sur une liqueur contenant tous les métaux qu'on peut rencontrer, et les quelques acides qui se précipitent en même temps que ces métaux sous l'influence des réactifs employés à les caractériser, mais, comme je l'ai déjà dit, cela n'arrive jamais, il est même rare qu'une liqueur contienne dix ou douze bases à la fois, on n'a donc ordinairement qu'un très petit nombre de métaux à caractériser dans une matière.

On sait aussi que la présence de certains acides dans les liqueurs à examiner est l'indice que tel ou tel métal n'y existe point : ainsi, là où il y a de l'acide sulfurique il n'y a point de baryte, de strontiane, de plomb, de même que là où il y a de l'acide chlorhydrique, il ne peut y avoir d'argent, que le plomb ne peut s'y trouver qu'en proportions minimes, etc., etc.

Sans s'arrêter à ces considérations, l'élève pourra caractériser toutes les bases contenues dans une substance, en suivant exactement la marche qui vient d'être décrite; il devra se rappeler surtout qu'il faut beaucoup de patience et surtout beaucoup de soin dans ce genre de travaux. Rien n'est plus difficile à bien faire en chimie, qu'une analyse qualitative. Il ne faut pas oublier que les filtrations ne doivent être faites qu'après que le réactif employé a complété son action; que les lavages des précipités doivent être complets, c'est-à-dire qu'on doit toujours s'assurer que les eaux de lavage passent pures avant de faire subir au précipité un nouveau traitement. Je rappellerai aussi que la présence d'un excès d'acide dans les liqueurs modifie quelquefois les réactions, il faut donc évaporer le plus qu'il est possible cet excès d'acide. Enfin, les liqueurs sur lesquelles on opère ne doivent pas être trop étendues.

Lorsqu'on aura reconnu, dans les essais préliminaires au chalumeau, que la matière à analyser contient des substances organiques, il faudra avoir le soin de calciner cette matière avant de la dissoudre dans l'eau ou dans les acides, pour brûler ces substances qui empêchent presque toujours l'action des réactif sur les bases métalliques.

MARCHE GÉNÉRALE

A SUIVRE DANS L'ANALYSE QUALITATIVE DES ACIDES

Une marche méthodique pour l'analyse qualitative des acides présente beaucoup plus de difficultés à tracer que pour l'analyse qualitative des bases. Il m'a été impossible, du reste, de trouver une méthode qui permette de caractériser et de séparer les uns des autres tous les acides minéraux connus, en supposant une liqueur qui les contienne tous, comme je l'ai fait pour les métaux. Aussi je ne donne dans la marche qui va suivre, que les moyens de caractériser les principaux acides que l'on rencontre le plus souvent mélangés ou combinés ensemble; quant aux autres acides, l'élève pourra toujours bien les caractériser en consultant le tableau qui traite des caractères distinctifs des acides des sels solubles.

Les acides ne se caractérisent toujours qu'après avoir constaté la nature des bases avec lesquelles ils sont combinés, et la présence de certains métaux à l'état de sels solubles exclut nécessairement la présence de certains acides, comme je l'ai déjà fait observer en parlant des métaux; ainsi, dans une liqueur acide où il existe de l'argent en dissolution, il ne peut y avoir d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique, d'acide iodhydrique, etc.; également la présence de la baryte exclut la présence de l'acide sulfurique, etc.

Dans les substances insolubles dans l'eau et dans les acides, on recherche les acides au moyen du chalumeau. Ce qui va suivre ne s'applique donc qu'aux sels en dissolution.

Pour caractériser les acides dans une dissolution, on opère de la manière suivante : on concentre la liqueur si elle paraît trop étendue, puis on la divise en quatre parties, dont l'une est mise en réserve pour servir de contrôle au besoin.

Dans la première partie on verse de l'acide sulfurique étendu qui sert à caractériser les acides volatils suivants :

Acide carbonique. — L'acide carbonique se dégage des carbonates avec effervescence sous forme d'un gaz qui n'a point d'odeur et qui précipite l'eau de chaux.

Acide sulfureux. — Les sulfites dégagent un gaz (l'acide sulfureux) reconnaissable à son odeur de soufre qui brûle.

Acide hyposulfureux. — Les hyposulfites dégagent également de l'acide sulfureux, mais il se fait en même temps un dépôt de soufre.

Acide azoteux. — Les azotites dégagent des vapeurs rutilantes caractéristiques.

Acide sulfhydrique. — Les sulfures sont caractérisés par le dégagement d'hydrogène sulfuré qu'ils produisent et qui est reconnaissable à son odeur; en même temps il se fait un dépôt de soufre.

Acide cyanhydrique. — Les cyanures dégagent de l'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur caractéristique d'amandes amères.

Acide chlorique. — Les chlorates traités par l'acide sulfurique étendu colorent la liqueur en jaune tandis qu'il se dégage une odeur désagréable d'acide hypochlorique.

Acide hypochloreux. — Les hypochlorites dégagent du chlore lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique étendu.

Acide acétique. — Les acétates dégagent de l'acide acétique dont l'odeur est caractéristique; la réaction est plus nette lorsqu'on chauffe la liqueur.

Lorsque la liqueur contient des iodures et des bromures, l'acide sulfurique étendu peut aussi les caractériser; ainsi les iodures précipitent de l'iode sous forme de poudre brune ou qui colore la liqueur en jaune brun. Les bromures colorent la liqueur en jaune d'or, et si on l'agite avec l'éther, celui-ci dissout le brome et vient former au-dessus du liquide une couche d'éther colorée en jaune par le brome.

On fait bouillir pour chasser complètement les acides volatils, on sature ensuite très exactement l'acide sulfurique par de l'ammoniaque, puis on y verse de l'azotate d'argent qui précipite : les chlorures, les bromures, les

iodures, les arsénites, les arséniates, les phosphates, les borates, les chromates et les oxalates. On jette le précipité sur un filtre, on le lave, puis on le traite par de l'acide azotique très étendu qui laisse à l'état insoluble les chlorure, bromure et iodure d'argent. Lorsque ce résidu est entièrement blanc, il ne renferme que du chlorure; s'il a une légère teinte jaune, c'est qu'il contient du bromure ou de l'iodure d'argent.

Iode. — On lave ce résidu insoluble dans l'acide azotique, puis on le dissout dans de l'ammoniaque étendue d'un peu d'eau; s'il reste un résidu insoluble dans l'ammoniaque, c'est de l'iodure d'argent, dont la couleur jaune a été transformée en blanc par l'ammoniaque; on caractérise cet iodure au chalumeau.

Brome. — La liqueur ammoniacale est saturée par de l'acide chlorhydrique; après en avoir mis un peu en réserve, qui précipite l'argent à l'état de chlorure, on filtre, et dans la liqueur filtrée on verse quelques gouttes d'eau de chlore, puis on l'agite avec de l'éther qui dissout le brome mis en liberté et vient former à la surface de la liqueur une couche d'éther colorée en jaune.

Chlore. — Dans la partie mise en réserve on verse de l'acide azotique qui précipite le chlorure d'argent, qui possède une légère teinte jaune clair lorsqu'il renferme du brome. On le caractérise au chalumeau.

Après avoir caractérisé le chlore, le brome et l'iode, on verse dans la dissolution azotique des sels d'argent, de l'acide chlorhydrique qui précipite tout l'argent à l'état de chlorure, et la liqueur retient en dissolution les acides arsénieux, arsénique, phosphorique, borique, chromique et oxalique. On sature ces acides par de l'ammoniaque, on évapore ensuite à sec, mais sans calciner, puis on reprend par l'eau.

Acide arsénique. — Dans quelques gouttes de la dissolution, on verse de l'azotate d'argent pour s'assurer de la présence de l'acide arsénique qui donne un précipité brun clair caractéristique d'arséniate d'argent.

Acide arsénieux. — Dans quelques gouttes de la liqueur on verse un peu de sulfate ou plutôt d'acétate de cuivre qui donne un précipité d'un beau vert d'herbe, lorsqu'il y a de l'acide arsénieux.

Les acides de l'arsenic peuvent encore être caractérisés avec l'appareil de Marsh.

Lorsque la liqueur renferme de l'arsenic, on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfure jaune d'arsenic.

Acide chromique. — On filtre pour séparer le sulfure d'arsenic, lorsqu'il y en a; la liqueur filtrée est devenue verte, si elle renfermait un chromate avant le passage de l'hydrogène sulfuré, celui-ci le transformant en un sel de chrome.

L'acide chromique se caractérise surtout avec les sels de plomb qui donnent

un précipité jaune de chromate de plomb, soluble dans la potasse d'où les acides le reprécipitent.

Acide oxalique. — On fait bouillir la liqueur pour chasser l'acide sulfhydrique, on y ajoute ensuite de l'acide tartrique, on sature par un excès d'ammoniaque, puis on y verse du chlorure de calcium qui précipite l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux.

Acide phosphorique. — Dans la liqueur ammoniacale, séparée de l'oxalate de chaux lorsqu'il y en a, on verse du sulfate de magnésie saturé de sel ammoniac, de manière qu'il ne précipite plus par l'ammoniaque; s'il y a des phosphates il se forme un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Acide borique. — On retrouve l'acide borique en évaporant la liqueur à sec, on calcine pour chasser les sels ammoniacaux, puis on mélange le résidu avec du bisulfate de potasse et du fluorure de calcium en poudre très fine; on chauffe alors le mélange au chalumeau sur le fil de platine: s'il y a de l'acide borique, la flamme se colore en vert.

Acide sulfurique. — Dans une deuxième partie de la liqueur mère, que l'on a acidifiée avec de l'acide azotique, on verse du chlorure de baryum qui forme un précipité blanc de sulfate de baryte lorsque la liqueur contient de l'acide sulfurique. Il faut ne pas oublier que le chlorure de baryum est insoluble dans l'acide azotique, et par conséquent il ne faut pas trop acidifier la liqueur avec cet acide.

Acide azotique. — La troisième partie de la liqueur sert à caractériser la présence de l'acide azotique. Pour cela il suffit d'introduire quelques gouttes seulement de la liqueur dans le mélange d'acide sulfurique et de sulfate de protoxyde de fer, qui se colore en violet foncé, lorsque la liqueur contient de l'acide azotique. Cet acide se caractérise encore en versant dans la liqueur un excès d'acide sulfurique concentré, puis des morceaux de rognures de cuivre; s'il y a de l'acide azotique, il se dégage des vapeurs rutilantes.

OBSERVATIONS

Dans les analyses chimiques ordinaires on ne caractérise souvent que les carbonates, les chlorures, les sulfates et les azotates; aussi la marche que je viens d'indiquer n'est jamais celle que l'on suit.

Ordinairement on divise la liqueur en deux parties; dans la première on verse de l'acide azotique; s'il y a des carbonates, il se fait une effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. Dans la liqueur acide, on verse de l'azotate d'argent qui caractérise les chlorures par le précipité blanc cailleboté qui se forme et qui est soluble dans l'ammoniaque.

Dans la liqueur filtrée on verse de l'azotate de baryte qui décèle la présence

de l'acide sulfurique par le précipité blanc qui se produit, et qui est insoluble dans tous les réactifs.

L'autre partie de la liqueur est employée à caractériser l'acide azotique, au moyen du mélange d'acide sulfurique concentré et de sulfate de fer, ou au moyen de l'acide sulfurique et des rognures de cuivre.

CHALUMEAU

Le chalumeau est un instrument précieux pour le chimiste; il permet, dans quelques cas, de faire des analyses qualitatives complètes en quelques minutes, et souvent même des dosages quantitatifs.

Les essais au chalumeau, qu'on appelle *analyse par voie sèche*, ne demandent, pour être exécutés, qu'un petit nombre de réactifs et quelques instruments que je vais décrire.

INSTRUMENTS

Chalumeau. — Le chalumeau le plus simple est un tube en métal ou en verre, recourbé et affilé à une de ses extrémités comme le montre la figure 1.

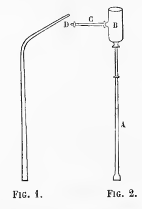


Fig. 1. Fig. 2.

Le chalumeau en usage aujourd'hui est en cuivre jaune, il se compose de quatre pièces (fig. 2) : un tube droit A légèrement conique portant un bout en corne ou en os, qui sert d'embouchure; un réservoir B portant deux ouvertures dans lesquelles s'ajustent le tube A et le tube C, formant avec le premier un angle droit; ce dernier petit tube est terminé par un *bout de chalumeau* D en cuivre rouge ou, ce qui est mieux, en platine.

Pour se servir du chalumeau, on sait qu'il ne s'agit que de souffler dedans, en dirigeant le bout de platine dans la flamme d'une bougie ou de tout autre combustible; mais, ce qui paraît simple au premier abord devient très difficile

à exécuter pour les commençants, lorsqu'il faut maintenir le vent pendant longtemps, attendu qu'il faut arriver à respirer en même temps que l'on souffle dans l'instrument, et cela sans qu'il y ait interruption dans le jet lumineux; une longue habitude peut seule faire acquérir cette faculté. Voici du reste comment on parvient à respirer tout en soufflant dans le chalumeau : on emplit la bouche d'air de manière que les joues soient bien gonflées, et l'on souffle dans l'instrument tout en respirant à la manière ordinaire, puis quand on veut remplir de nouveau la bouche avant qu'elle ne soit vide d'air, on fait un petit mouvement à l'arrière-gorge comme si l'on voulait avaler quelque chose; par ce mouvement la glotte s'ouvre et laisse arriver de l'air dans la bouche.

Pince à bouts de platine. — La pince à bouts de platine est un instrument destiné à tenir les corps qu'on veut chauffer seuls pour observer comment ils se comportent à la chaleur et s'ils colorent la flamme.

La forme qu'on donne à la pince à bouts de platine peut varier beaucoup; mais la plus usitée, comme la plus commode, est celle qui est représentée dans la figure 3. On doit nettoyer la pince après chaque expérience.

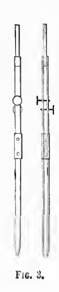


Fig. 3.

Lame de platine. — La lame de platine sert à chauffer les corps avec la soude et avec le nitre pour s'assurer de la présence du chrome et du manganèse; elle est employée aussi pour reconnaître si une liqueur laisse un résidu après l'évaporation de l'eau.

La lame de platine doit avoir environ 80 millimètres de longueur sur 25 millimètres de largeur.

Lame d'argent. — La lame d'argent est employée pour constater la présence des sulfures et des sulfates après qu'ils ont été chauffés avec de la soude sur le

charbon. Cette lame doit être de la même grandeur que celle de la lame de platine.

Fil de platine. — Le fil de platine sert à caractériser les oxydes métalliques



Fig. 4.

au moyen des fondants. Il doit être de la grosseur d'une aiguille à coudre ordinaire ; pour s'en servir, on lui fait un œil à une extrémité et comme le montre la figure 4 ; on chauffe cette extrémité au rouge et on la trempe vivement dans le fondant réduit en poudre, qui s'attache après et que l'on fait fondre ensuite, de manière à obtenir une perle transparente qui remplit l'œil du fil. Lorsque la perle est encore rouge, on la pose sur la matière à essayer et qui est réduite en poudre ; celle-ci adhère après la perle et l'on chauffe de nouveau pour fondre la matière avec le fondant ; on obtient alors des perles dont la coloration indique la présence de telle ou telle base.

Le fil de platine est aussi employé pour caractériser certains corps d'après la coloration qu'ils communiquent à la flamme ; pour cela, on dissout le corps dans quelques gouttes d'eau lorsqu'il est soluble ; on trempe alors l'extrémité du fil de platine dans la dissolution, puis on la porte dans la flamme, on observe alors la teinte que prend celle-ci. Lorsque le corps est insoluble dans l'eau, on le fait adhérer au fil de platine en mouillant celui-ci avec de l'eau distillée. Enfin, pour obtenir certaines colorations, on est obligé de mouiller la matière avec de l'acide sulfurique concentré ; c'est ainsi que l'on caractérise l'acide phosphorique et l'acide borique. D'autres fois, on n'obtient des colorations de flamme qu'en chauffant la matière avec une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre sur le fil de platine ; on caractérise de cette manière les chlorures, les bromures et les iodures.

Il est urgent de nettoyer ave soin le fil de platine chaque fois qu'on veut s'en servir ; pour cela, on le chauffe au rouge et on le plonge vivement dans l'acide sulfurique concentré ; après quoi on le lave avec de l'eau distillée.

Enfin, lorsqu'il s'agit d'observer s'il y a coloration de la flamme avec le corps qu'on essaye, il faut toujours essayer le fil de platine à *blanc* pour s'assurer qu'il est propre et qu'il ne colore point lui-même la flamme.

Il faut se rappeler que les colorations de flamme sont souvent très fugitives ; elles n'apparaissent quelquefois qu'au moment même où l'on plonge le fil dans la flamme ; dans d'autres cas, elles n'apparaissent que lorsque le corps est porté à une très haute température.

Mortier d'agate. — Le mortier d'agate sert à réduire les substances en poudre ou à les mélanger intimement avec les réactifs ; il ne doit pas être trop grand (de 5 à 6 centimètres de diamètre).

Tas d'acier. — Le tas d'acier sert à casser les minerais qu'on veut essayer. On l'emploie aussi à reconnaître la malléabilité ou la fragilité des culots métalliques qu'on obtient sur le charbon.

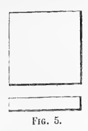


Fig. 5.

Le tas d'acier doit avoir environ de 40 à 45 millimètres de côté, et de 8 à 10 millimètres d'épaisseur (fig. 5).

Mortier d'acier. — Le mortier d'acier connu sous le nom de mortier d'Abich est employé pour casser et pulvériser les minéraux précieux ou trop durs pour être cassés sur le tas d'acier, sans risquer de les perdre ; il sert aussi à essayer les culots métalliques, surtout lorsqu'ils sont très petits. Il suffit alors de faire tomber le petit culot dans l'anneau posé sur le tas et de frapper ensuite sur le pilon pour retrouver après le culot aplati ou brisé.

Le mortier d'Abich doit se composer de trois pièces (fig. 6) : un tas cylindrique en acier A, portant un évidement circulaire au centre ; un anneau en acier B

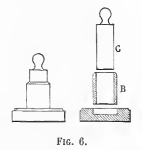


Fig. 6.

s'emboîtant dans l'évidement du tas, et un pilon également en acier C entrant à frottement dans l'anneau.

Marteau d'acier. — Le petit marteau d'acier sert à casser les minéraux, à pulvériser les matières dures ou à aplatir les culots métalliques, soit à la main, soit sur le tas d'acier, soit dans le mortier d'Abich.

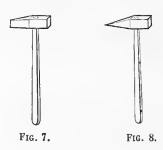


Fig. 7. Fig. 8.

Le marteau d'acier peut avoir une tranche comme le montre la figure 7 ou une pointe comme le porte la figure 8.

Brucelles (fig. 9). — Une brucelle en acier sert à saisir les parcelles de substance qu'on veut essayer, soit sur le charbon, soit sur tout autre support. C'est avec les brucelles qu'on prend les petits grains métalliques sur le charbon lorsqu'ils sont trop petits pour être pris avec la main.

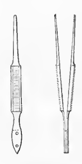


Fig. 9.

Barreau aimanté. — Le barreau aimanté est employé à caractériser le fer, le nickel et le cobalt, lorsqu'ils ont été réduits à l'état métallique sur le charbon.

Aiguille aimantée avec son support (fig. 10). — L'aiguille aimantée sert à constater le magnétisme de certains minéraux.



Fig. 10.

Aiguille à tricoter. — L'aiguille à tricoter sert à nettoyer les tubes après qu'on y a introduit les substances à essayer, de manière à enlever les poussières et l'humidité qui pourraient adhérer aux parois du tube; pour cela, on enroule sur l'aiguille du papier à filtre.

Une paire de ciseaux.

Une forte loupe (fig. 11). — La loupe sert à examiner la structure des minéraux, à déterminer la forme cristalline des cristaux trop fins pour être vus à l'œil nu, à retrouver dans les fondants et dans le charbon sur lequel on a fait des réductions, les petits grains métalliques qu'on ne voit pas toujours avec les yeux seuls.

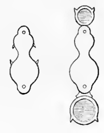


Fig. 11.

La meilleure forme qu'on doit choisir pour la loupe qui doit servir pour le chalumeau est celle que représente la figure 11.

Verres de montre. — Une douzaine de verres de montre est nécessaire pour contenir les matières pulvérisées et les réactifs qu'on doit employer.

Tubes bouchés. — Les tubes bouchés sont d'un grand usage dans les essais au chalumeau; ils ne doivent avoir que 2 ou 3 millimètres de diamètre et



Fig. 12.

50 millimètres de longueur; la partie bouchée doit être légèrement renflée (fig. 12).

Les tubes bouchés servent à chauffer les substances seules, ou avec de la soude, ou avec du bisulfate de potasse.

Quand on a introduit la matière dans le tube bouché, on doit nettoyer les parois du tube avec l'aiguille d'acier enroulée de papier à filtrer pour enlever la poussière et l'humidité, puis on y introduit des papiers de tournesol, bleu et rouge.

Tubes ouverts. — Les tubes ouverts aux deux bouts ont une de leurs extrémités légèrement coudée (fig. 13); ils doivent avoir le même diamètre que les

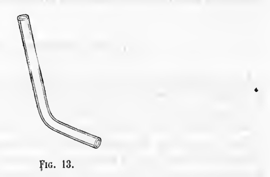


Fig. 13.

tubes bouchés (2 ou 3 millimètres), et 60 ou 70 millimètres de longueur. Les tubes ouverts sont employés pour faire le grillage de certains minéraux sulfurés, arséniés, etc., pour constater la volatilité de certaines substances, pour rechercher le fluor, etc., etc.

Enfin, dans les essais au chalumeau, on emploie souvent d'autres instruments qui ne sont pas rigoureusement nécessaires, tels que couteau pour faire les cavités dans le charbon, limes fines, pinces à main, porte-charbon, souche pour la bougie, etc., etc.

CHARBON

Le charbon de bois est le support qu'on emploie le plus souvent dans les essais au chalumeau : on doit le choisir sans écorce, d'un grain fin, sans être trop poreux. On y pratique une petite cavité peu profonde dans laquelle on introduit la matière à essayer, soit seule, soit mélangée avec de la soude ou avec du cyanure de potassium.

On doit observer avec soin les *auréoles* colorées qui se forment autour de la cavité, car ces auréoles, nommées aussi *enduits*, indiquent par leur coloration la présence des métaux qui leur ont donné naissance. Il arrive quelquefois que le charbon lui-même donne une auréole blanche, formée par la cendre du charbon. On distingue cette auréole des auréoles métalliques en ce qu'elle n'est pas déplacée lorsqu'on dirige le dard du chalumeau dessus.

Quelques corps éclatent, décrépitent lorsqu'on les chauffe sur le charbon; on

évite cet accident en humectant la substance pulvérisée avec de l'eau distillée : on chauffe alors graduellement pour sécher la matière.

La coupellation des matières aurifères et argentifères se fait aussi sur le charbon ; pour cela, on creuse une grande cavité dans le charbon qu'on emplit de poudre d'os calcinés, puis, avec le pilon du mortier d'agate, on tasse cette poudre d'os qui prend alors la forme d'une petite coupelle.

Quelques opérateurs mouillent la poudre d'os, de manière à former une pâte solide qui prend plus facilement la forme de coupelle et qui a l'avantage de s'agréger davantage. Quand on opère de cette manière, il faut chauffer lentement la coupelle pour volatiliser toute l'eau avant de commencer la coupellation.

DES COMBUSTIBLES ET DE LA FLAMME

Les combustibles qu'on emploie pour faire les essais au chalumeau sont : la chandelle, la bougie ordinaire (acide stéarique), l'huile à brûler, l'alcool et le mélange d'essence de térébenthine et d'éther.

Avec l'huile à brûler et surtout avec le mélange d'essence de térébenthine et d'éther, on obtient des températures élevées ; mais ces deux combustibles répandent une odeur qui n'est pas toujours supportable ; il en est de même de la chandelle ; quant à la flamme de l'alcool, sa température est la moins élevée.

La bougie ordinaire est le combustible qui convient le mieux pour les essais au chalumeau. On peut la placer dans une petite souche en cuivre ou en fer-blanc, à la manière des cierges d'église.

Il est très important pour l'élève chimiste qu'il connaisse bien la composition de la flamme, car le même corps peut présenter des caractères tout différents, suivant qu'on le chauffe dans telle ou telle partie de la flamme.

Au point de vue du chalumeau, la flamme se divise en deux parties, connues sous les noms de *flamme d'oxydation* et de *flamme de réduction*, ou bien encore *feu d'oxydation* et *feu de réduction*.

La figure 14 montre les deux parties de la flamme d'une bougie telle qu'on

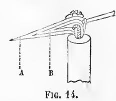


FIG. 14.

l'obtient lorsqu'on souffle dessus avec le chalumeau. La partie extérieure A est la flamme oxydante et la partie médiane B est la flamme réductrice.

L'élève doit s'exercer à se servir de ces deux flammes à volonté ; pour cela il oxydera sur le charbon un petit morceau d'étain avec la flamme oxydante, puis il ramènera l'oxyde d'étain à l'état métallique, en le réduisant dans la flamme réductrice : il pourra encore chauffer une perle de borax avec de

l'oxyde de cuivre, de manière à obtenir au feu d'oxydation une perle transparente qui est verte à chaud, mais qui devient bleue en refroidissant, et au feu de réduction une perle opaque colorée en rouge brun lorsqu'elle est froide.

Lorsqu'on veut obtenir un grand jet de flamme, il faut que le bout du chalumeau n'entre pas plus de 1 millimètre dans la flamme de la bougie. Quand on tient le bout de chalumeau en dehors de la flamme, on obtient un dard très long, mais qui paraît intermittent et qu'on appelle le *flamber*. Les perles de fondants chauffées dans cette flamme, présentent quelquefois la propriété de devenir opaques lorsqu'elles refroidissent.

Quand on veut obtenir un petit dard, propre à observer les colorations que la flamme peut prendre, il faut entrer le chalumeau jusqu'au centre de la flamme ; on obtient alors un petit jet bleuâtre à peine éclairant, mais dont la température est très élevée et qui permet de reconnaître avec facilité le moindre changement de teinte qu'éprouve cette petite flamme.

Pour observer les colorations de flammes il est convenable d'opérer dans un endroit peu éclairé.

RÉACTIFS POUR LE CHALUMEAU

Soude ou sel de soude. — On donne ce nom au carbonate de soude. Ce réactif est employé pour opérer la réduction des oxydes métalliques sur le charbon, pour reconnaître le manganèse sur la lame de platine, etc. Il s'introduit facilement dans le charbon.

Borax. — Le borax qu'on emploie dans les essais au chalumeau, doit être desséché et pulvérisé ; c'est un fondant des plus employés ; il sert à caractériser les oxydes métalliques, d'après les colorations qu'il prend lorsqu'on le fond avec ces bases.

Sel de phosphore. — On appelle ainsi le phosphate double de soude et d'ammoniaque qui est, comme le borax, très employé comme fondant ; il sert également à caractériser les bases d'après les colorations qu'il prend lorsqu'on le fond avec elles.

Cyanure de potassium. — Seul ou mélangé avec la soude, ce réactif sert à réduire les bases métalliques sur le charbon.

Bisulfate de potasse. — Ce sel est employé pour caractériser les acides des sels dans le petit tube bouché. Mélangé avec du spath fluor en poudre, il sert à déceler la présence de l'acide borique ; par contre, mélangé avec du borax il sert à caractériser le fluor.

Azotate de potasse. — L'azotate de potasse sert à traiter les minéraux sur la lame de platine pour y constater la présence du manganèse et du chrome.

Acide borique fondu. — Cet acide est employé à caractériser l'acide phosphorique avec le fil de fer (il n'est plus en usage).

Azotate de cobalt. — Ce sel en dissolution de moyenne concentration sert à caractériser: l'alumine, la silice, la magnésie, les oxydes d'étain, de zinc, etc., par la coloration qu'il communique à ces substances lorsqu'on les chauffe fortement avec lui.

Oxyde de cuivre. — Ce réactif saturant des perles de sel de phosphore, est employé à caractériser les chlorures, bromures et iodures, par la coloration qu'il communique à la flamme en présence de ces composés.

Étain en feuilles. — Ce métal sert à réduire les oxydes métalliques dans les perles de fondants, afin d'obtenir plus facilement le changement de couleur que la réduction peut faire naître.

Fil de fer. — Le fil de fer sert à caractériser l'acide phosphorique conjointement avec l'acide borique; l'emploi de ce réactif est très difficile. Après qu'on a fait fondre la matière dans l'acide borique fondu, il faut, pendant que la perle est encore rouge, y introduire l'extrémité d'un fil de fer, qui s'y fixe; on coupe le fil métallique, on chauffe de nouveau la perle sur le charbon, puis après qu'elle est refroidie, on la casse sur le tas d'acier. On recueille alors les petits grains métalliques et on les aplatit. Lorsqu'ils sont cassants, cela indique que la matière contenait de l'acide phosphorique.
Ce réactif n'est plus employé.

Spath fluor. — Le spath fluor mélangé avec du bisulfate de potasse sert à caractériser l'acide borique, par la coloration verte que prend la flamme sous l'influence de ce mélange chauffé avec la matière à essayer. Le spath fluor doit être en poudre très fine.

Plomb pauvre. — Le plomb pauvre est employé pour faire la coupellation des matières aurifères et argentifères.

Poudre d'os calcinés. — La poudre d'os calcinés sert à faire les coupelles sur lesquelles se font les coupellations.

Oxyde de nickel. — Ce réactif dont on ne fait plus usage aujourd'hui, servait à caractériser la potasse par la coloration rouge pourpre, que prend une perle de borax chauffée avec l'oxyde de nickel et une substance contenant de la potasse.

La silice hydratée desséchée pour reconnaître l'acide sulfurique, n'est plus en usage.

MANIÈRE D'OPÉRER

1° On commence par chauffer la matière seule dans un petit tube bouché, et l'on examine si elle change de couleur, si elle dégage de l'eau, si elle est fusible, si elle est volatile après fusion ou avant fusion, si elle est décomposée, si elle dégage des gaz colorés ou odorants, si elle noircit en brûlant à la manière des corps organiques. Lorsque la matière a changé de couleur, il faut s'assurer si elle reprend sa teinte primitive en refroidissant.

Observer si les papiers de tournesol qu'on doit introduire dans le tube avant l'expérience, changent d'aspect.

2° Lorsque la matière a résisté à l'opération précédente, on en prend une parcelle avec la pince à bouts de platine et on la chauffe le plus fortement qu'il est possible, et l'on observe si elle est fusible à une haute température; quelquefois il ne se fait qu'un ramollissement sur les arêtes vives de la matière, il faut donc bien observer, avec la loupe, la matière avant de la chauffer et après l'opération.

Dans cet essai il faut examiner aussi si la flamme se colore et si la matière dégage des vapeurs odorantes.

3° La matière est mélangée avec du bisulfate de potasse, puis chauffée dans un petit tube bouché; dans cette opération on caractérise presque tous les acides des sels. (Voy. plus loin les caractères que présentent les corps chauffés avec le bisulfate de potasse.)

4° La substance est chauffée seule sur le charbon; on observe alors si elle répand des vapeurs, si elle est fusible et si elle s'introduit dans le charbon, si elle est réduite, et dans ce cas, si elle donne des grains métalliques, si elle donne une auréole colorée sur le charbon et si elle colore la flamme.

5° La matière est chauffée sur le charbon avec de la soude, ou avec un mélange de soude et de cyanure de potassium lorsqu'on opère sur des substances métalliques. On observe dans cet essai si la matière se combine et fond avec la soude en formant une perle vitreuse, si la perle entre dans le charbon, si la substance donne des grains métalliques; dans ce cas il faut faire en sorte de rassembler ces grains en un seul culot, s'il y a réduction métallique sous forme de poudre noire. Quelquefois les grains métalliques qui prennent naissance sont si fins, qu'ils s'introduisent dans le charbon; on les recherche d'abord avec la loupe, puis on les extrait du charbon en grattant la surface de celui-ci avec un couteau. La matière noire qu'on retire ainsi est pulvérisée dans le mortier d'agate, puis on la lave avec de l'eau distillée qui dissout les sels solubles qui ont pu se former et qui entraîne la poudre de charbon. On décante l'eau, et le résidu se compose des petits grains métalliques ou bien de la poudre noire que donnent les métaux infusibles, tels que le fer, le nickel, le cobalt et le platine. Le résidu est desséché, puis on lui présente le barreau aimanté pour en séparer les métaux attirables à l'aimant.

Avant de traiter la matière pulvérisée par l'eau, on en met un peu sur la lame d'argent, puis on l'arrose avec un peu d'eau; dans le cas où il y aurait eu réduction d'un sulfate en sulfure, on voit la lame d'argent noircir.

6° Une parcelle de la substance est introduite dans un tube ouvert aux deux bouts, puis on la chauffe en dirigeant dessus le dard du chalumeau; il se fait alors un véritable grillage, et l'on observe s'il se produit des vapeurs odorantes ou acides, s'il se sublime des corps volatils blancs ou colorés, si la matière fond, si elle change de couleur, etc., etc.

La même opération se fait avec la matière mélangée avec du sel de phosphore pour reconnaître la présence des fluorures.

7° La matière est fondue sur la lame de platine avec l'azotate de potasse et un peu de soude. Après la fusion, si la masse fondue est verte, c'est l'indice de la présence du manganèse; si elle est jaune d'or, c'est qu'il y a du chrome dans la matière.

8° La matière est chauffée sur le fil de platine avec de l'acide sulfurique concentré : on constate ainsi la présence des acides phosphorique et borique qui, dans ces conditions, colorent la flamme en vert jaunâtre. Pour distinguer l'un de l'autre ces acides, on fait un mélange de : une partie de la matière, quatre parties de bisulfate de potasse et une partie de spath fluor en poudre fine, que l'on chauffe sur le fil de platine. S'il y a de l'acide phosphorique, on n'observe aucun changement dans la flamme; s'il y a de l'acide borique, on voit au contraire la flamme se colorer en vert.

9° La substance est chauffée avec une perle de sel de phosphore saturé d'oxyde de cuivre, sur le fil de platine, pour constater la présence des chlorures, bromures et iodures par les colorations bleu pourpré, bleu verdâtre et vert émeraude, que ces composés communiquent à la flamme en présence de l'oxyde de cuivre.

10° La matière, lorsqu'elle est blanche, est humectée avec la dissolution d'azotate de cobalt, puis chauffée fortement sur le charbon ou sur la lame de platine; après l'opération on observe si la matière s'est colorée en bleu, en vert, en rose chair ou en gris.

11° La substance est traitée par le sel de phosphore ou par le borax sur le fil de platine pour juger des colorations que prennent ces réactifs. Pour cela on fait des perles avec les fondants et pendant qu'elles sont encore rouges, on les pose sur la matière à essayer pour qu'elle y adhère, puis on chauffe le tout d'abord dans la flamme d'oxydation et ensuite dans la flamme de réduction.

Dans ces essais on observe la couleur de la perle lorsqu'elle est encore chaude, puis lorsqu'elle est complètement froide, car il arrive souvent que la teinte d'une perle change entièrement du chaud au froid.

On doit répéter plusieurs fois les essais avec les fondants en ayant soin de n'opérer d'abord qu'avec très peu de matière ; ensuite on arrive à saturer complètement les perles de la substance.

Lorsqu'on éprouve de la difficulté à réduire au feu de réduction un oxyde qui colore une perle, on introduit dans la perle un petit morceau d'étain et l'on chauffe de nouveau dans la flamme réductrice; l'oxyde passe alors au minimum d'oxydation ou il est réduit à l'état métallique. Il est même très important d'employer toujours l'étain métallique dans les essais avec les fondants, attendu que ce métal, n'agissant que sur certains oxydes métalliques qu'il réduit

complètement, permet alors de caractériser d'autres bases qui se trouveraient masquées par la coloration produite par l'oxyde principal.

Les essais avec le sel de phosphore et le borax se font souvent avant les autres essais, surtout lorsqu'on opère sur des minéraux dont on veut connaître l'oxyde principal.

12° Enfin, lorsqu'il s'agit de faire la coupellation des matières aurifères et argentifères, on commence par envelopper une certaine quantité de la substance dans un morceau de plomb pauvre, représentant environ dix à quinze fois le poids de la matière employée, en faisant en sorte que le tout ne pèse pas plus de 2 à 3 grammes. On prépare ensuite une coupelle dans un charbon, avec la poudre d'os calcinés comme il a été dit à l'article charbon, puis on pose l'essai à coupeller dessus la coupelle avec la brucelle de manière à ne point défaire ladite coupelle. On commence ensuite à chauffer lentement d'abord, puis on élève la température, mais seulement lorsque le plomb est fondu.

L'essai passe par toutes les phases d'une coupellation faite en grand; le plomb s'oxyde et la litharge qui prend naissance entre dans la coupelle. Lorsque tout le plomb et les autres métaux ordinaires sont oxydés, on voit se produire le phénomène de l'éclair et l'opération est terminée.

Il est presque impossible de faire une coupellation complète avec la même coupelle, non pas que celle-ci ne soit point assez grande pour absorber toute la litharge qui peut se produire dans l'essai, mais bien parce qu'avec le chalumeau ordinaire on ne peut point chauffer assez fortement toute la masse de la coupelle; alors la litharge, ne pouvant plus pénétrer dedans, vient noyer l'essai. Dans ce cas on laisse refroidir le culot métallique, puis on le détache de la coupelle avec les pinces brucelles pour le porter sur une nouvelle coupelle. Il arrive souvent, dans cette dernière opération, que le métal est enveloppé de litharge et de poudre d'os; on le sépare de ces matières avant de recommencer à le coupeller, en le frappant avec le marteau sur le tas d'acier ou plutôt dans le mortier d'Abich.

Les coupellations sont assez longues à exécuter; il faut souvent souffler une heure sans s'arrêter. La manière de chauffer l'essai contribue surtout à retarder ou à accélérer la durée de l'opération; il faut, avant tout, produire une flamme très oxydante, et l'on y réussit très bien en enfonçant dans la flamme de la bougie le bout du chalumeau, de manière à obtenir le petit dard bleuâtre dont il a été parlé à l'article *flamme;* du reste, on ne devient habile dans ce genre d'essai, qu'après en avoir fait un grand nombre.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX

QU'ON OBSERVE DANS LES ESSAIS AU CHALUMEAU

CORPS QUI CHANGENT DE COULEUR QUAND ON LES CHAUFFE SEULS DANS LE TUBE BOUCHÉ

Oxyde de mercure. — De jaune ou de rouge mine devient rouge foncé presque noir; il reprend sa teinte primitive en refroidissant.

Bi-iodure de mercure. — De rouge vermillon devient jaune clair; en frottant le corps jaune, il redevient rouge.

Sulfure de mercure. — De rouge vermillon devient rouge brun foncé; il reprend sa teinte primitive par le refroidissement.

Peroxyde de fer hydraté. — De jaune rouille devient rouge foncé et conserve cette dernière couleur après le refroidissement.

Ocres jaunes. — Les ocres jaunes deviennent rouges et conservent cette teinte à froid.

Oxyde de zinc. — De blanc devient jaune clair; en refroidissant il redevient blanc.

Acide titanique. — Même caractère.

Acide du niobium. — Même caractère.

Minium (oxyde de plomb). — De rouge orangé devient rouge brun; reprend sa teinte rouge-orangé à froid.

Chromate de plomb. — De jaune vif devient orange; redevient jaune à froid.

Oxyde de plomb hydraté. — Cet oxyde fonce de couleur par la chaleur et conserve sa nouvelle teinte à froid.

Oxyde de bismuth hydraté. — Même caractère

Sels de nickel. — De verts très vifs deviennent jaunes en se déshydratant.

Sels de cobalt. — De rouge groseille deviennent bleus en se déshydratant.

Sels de cuivre. — De verts ou de bleus deviennent jaunes ou blancs en se déshydratant.

CORPS QUI SE VOLATILISENT LORSQU'ON LES CHAUFFE SEULS DANS LE TUBE BOUCHÉ

Oxydes de mercure. — Ils changent de couleur, se décomposent en oxygène et en mercure, lequel se volatilise.

Bi-iodure de mercure. — Se volatilise en changeant de couleur.

Sulfures de mercure. — Se volatilisent en fonçant de couleur; une partie se décompose souvent en donnant du mercure métallique.

Sels de mercure. — Se volatilisent tous, la plupart en se décomposant, donnent un sublimé gris de mercure métallique; quelques-uns jaunissent avant de se volatiliser. Le bichlorure de mercure fond avant de se volatiliser. Le protochlorure se sublime sans fondre.

Soufre. — Se volatilise en donnant presque toujours naissance à de l'acide sulfureux.

Acide arsénieux. — Se volatilise et vient former, dans la partie froide du tube, des cristaux octaédriques transparents.

Acide arsénique. — Même caractère qu'avec l'acide arsénieux; mais il se dégage en même temps de l'oxygène.

Sulfures d'arsenic. — Les sulfures d'arsenic se subliment à la manière du soufre.

Tellure. — Ne se volatilise qu'au rouge et vient former dans la partie froide du tube des gouttelettes noires d'un aspect métallique.

Sélénium. — Se volatilise sous forme d'enduit rouge brun en dégageant une odeur de raifort.

Acide osmique. — Se volatilise sous forme de gouttelettes huileuses qui se solidifient en refroidissant; il forme des vapeurs qui irritent fortement les yeux, et dont l'odeur est caractéristique.

Sels ammoniacaux. — Les sels ammoniacaux sont tous volatils; ils se condensent dans la partie froide du tube; beaucoup sont décomposés en partie et quelques-uns le sont tout à fait; tous, en se volatilisant, bleuissent le papier rouge de tournesol.

Eau. — Se volatilise et se condense dans la partie froide du tube.

Chlorures, bromures et iodures métalliques. — Presque tous les chlorures, bromures et iodures métalliques sont volatils; mais ils ne se volatilisent dans le tube bouché que lorsqu'on élève fortement la température au moyen du chalumeau.

CORPS QUI DÉGAGENT DES GAZ OU DES VAPEURS QUAND ON LES CHAUFFE SEULS DANS LE TUBE BOUCHÉ

Hydrates. — Vapeur d'eau qui se condense dans la partie froide du tube.

Bicarbonates et carbonates. — Acide carbonique.

Chlorates. — Oxygène rallumant les allumettes.

Perchlorates. — Même caractère.

Azotates. — Dégagement de vapeurs rutilantes.

Iodates. — Oxygène; quelquefois vapeurs violettes d'iode en même temps.

Bromates. — Oxygène; avec vapeurs jaunes de brome dans quelques cas.

Arséniates. — Oxygène. Il se volatilise en même temps de l'acide arsénieux.

Hyposulfates. — Acide sulfureux.

Sulfates métalliques. — Acide sulfureux.

Quelques sulfures. — Acide sulfureux.

Quelques peroxydes. — Oxygène.

CORPS QUI PRÉSENTENT DES CARACTÈRES PARTICULIERS QUAND ON LES CHAUFFE DANS LE TUBE BOUCHÉ AVEC DU BISULFATE DE POTASSE

Carbonates et bicarbonates. — Dégagement d'acide carbonique avec vive effervescence.

Sulfites. — Acide sulfureux.

Sulfures. — Hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre qui se volatilise.

Séléniures. — Hydrogène sélénié avec odeur de raifort et un sublimé rouge foncé.

Azotates et azotites. — Vapeurs rutilantes.

Chlorates et perchlorates. — Vapeurs de chlore.

Chlorures. — Acide chlorhydrique sous forme de vapeurs blanches.

Bromures. — Acide bromhydrique et vapeurs jaunes de brome dont l'odeur est caractéristique.

Iodures. — Acide iodhydrique avec vapeurs violettes d'iode tout à fait caractéristiques.

Fluorures. — Acide fluorhydrique qui attaque le verre et dont la vapeur possède une odeur irritante.

Cyanures. — Acide cyanhydrique avec odeur d'amandes amères.

Hyposulfites. — Acide sulfureux et dépôt de soufre qui se volatilise.

Acétates. — Vapeurs d'acide acétique reconnaissable à son odeur.

Matières organiques. — La plupart noircissent en dégageant de l'acide sulfureux provenant de la décomposition de l'acide sulfurique, du bisulfate.

CORPS PRÉSENTANT DES RÉACTIONS PARTICULIÈRES QUAND ON LES CHAUFFE DANS LE TUBE BOUCHÉ AVEC DU CARBONATE DE SOUDE

Tous les composés de l'arsenic. — Anneau noir miroitant d'arsenic métallique se formant dans la partie froide du tube; la réaction se fait mieux lorsqu'on ajoute au mélange un peu de charbon en poudre.

Tous les sels de mercure. — Mercure métallique qui se sublime dans la partie froide du tube.

Tous les sels ammoniacaux. — Dégagement de carbonate d'ammoniaque dont l'odeur est caractéristique et qui bleuit le papier rouge de tournesol.

CORPS QUI SE VOLATILISENT QUAND ON LES SOUMET AU GRILLAGE DANS LE TUBE OUVERT AUX DEUX BOUTS

Composés de l'arsenic. — Tous ces composés produisent de l'acide arsénieux,

qui se condense sous forme de cristaux octaédriques dans la partie froide du tube. Quand on opère avec du sulfure d'arsenic, il se sublime un peu de ce corps sous forme d'une matière jaune ressemblant à du soufre.

Antimoine, oxyde d'antimoine et sulfures d'antimoine. — Ces corps, grillés dans le tube ouvert aux deux bouts, donnent de l'oxyde d'antimoine qui se volatilise sous forme d'enduit blanc quelquefois cristallin.

Tellure et ses composés. — Ils produisent des gouttelettes d'acide tellureux qui se déposent dans la partie froide du tube.

Chlorure de plomb. — Se volatilise sous forme de gouttelettes.

Oxyde de bismuth. — Se volatilise sous forme d'enduit jaunâtre qui fond facilement en gouttelettes brunes.

Sulfure et séléniure de plomb. — Ils donnent des sublimés blancs de sulfate et de séléniate de plomb.

Sulfure de molybdène. — Il se sublime de l'acide molybdique sous forme de lamelles cristallines très brillantes et d'un blanc jaunâtre ; il se dégage en même temps de l'acide sulfureux.

Soufre et sulfures métalliques. — Ils dégagent de l'acide sulfureux et quelquefois il se volatilise du soufre.

Composés du mercure. — Sublimé de mercure métallique ou volatilisation du sel.

Sels ammoniacaux. — Même phénomène que dans le tube bouché.

Fluorures. — Les fluorures, mélangés à du sel de phosphore et chauffés dans le tube ouvert, dégagent de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre.

Osmiure d'iridium. — Dégage des vapeurs d'acide osmique.

Hyposulfites. — Dégagent de l'acide sulfureux.

CORPS PRÉSENTANT DES RÉACTIONS PARTICULIÈRES QUAND ON LES CHAUFFE SEULS SUR LE CHARBON, SOIT AU FEU D'OXYDATION, SOIT AU FEU DE RÉDUCTION

Soufre et sulfures. — Acide sulfureux reconnaissable à son odeur (feu d'oxydation).

Composés de l'arsenic. — Vapeurs blanches d'acide arsénieux, odeur d'ail et coloration de la flamme en bleu livide (ne pas respirer les vapeurs).

Composés du sélénium. — Odeur de raifort, coloration de la flamme en bleu azur.

Sels ammoniacaux. — Se volatilisent en produisant des vapeurs blanches très intenses.

Sels de mercure. — Se volatilisent en produisant des fumées blanches dangereuses à respirer.

Chlorates, perchlorates, azotites, azotates, bromates, iodates, etc. — Tous ces sels oxygénés déflagrent ou fusent sur le charbon.

Composés du plomb. — Réduction métallique (métal malléable), accompagnée d'une auréole jaune clair, à froid, mais qui est brune lorsqu'elle est chaude; la flamme se colore en bleu azur.

Composés du bismuth. — Réduction métallique (métal cassant), auréole jaune comme avec le plomb (feu de réduction).

Composés de l'antimoine. — Réduction métallique (métal cassant), accompagnée de fumées blanches et d'un enduit blanc quelquefois cristallisé; coloration de la flamme en bleu verdâtre.

Composés du zinc. — Se volatilisent en donnant un enduit qui est jaune tant qu'il est chaud, mais qui devient blanc en refroidissant; ils prennent beaucoup d'éclat à la chaleur.

Composés du cadmium. — Se volatilisent et donnent une auréole brun rouge qui ne devient visible que lorsqu'elle est refroidie.

Composés de l'étain au feu de réduction. — Culot métallique malléable, pas d'auréole; au feu d'oxydation, le métal obtenu se transforme en oxyde.

Sels d'or. — Or métallique, aux deux feux, sans auréole.

Sels de platine. — Platine métallique sous forme de poudre grise; point d'auréole.

Sels d'argent. — Culot d'argent très malléable; point d'enduit.

Composés du cuivre au feu de réduction. — Culot de cuivre rouge malléable; point d'enduit, coloration verte de la flamme.

Les composés insolubles de la baryte, de la strontiane, de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, du zinc, de l'étain et de tous les sels insolubles qui sont blancs, prennent un grand éclat lorsqu'on les chauffe dans la flamme du chalumeau.

SUBSTANCES QUI NE SONT POINT ATTAQUÉES PAR LA SOUDE ET QUI RESTENT SUR LE CHARBON

Les substances qui ne sont point attaquées par la soude et qui restent sur le charbon sont les composés de la chaux, de l'alumine, de la magnésie, de la glucine, de la zircone, de l'urane et du cérium.

SUBSTANCES QUI NE SONT POINT ATTAQUÉES PAR LA SOUDE, MAIS QUI FONDENT ET DISPARAISSENT AVEC CE RÉACTIF DANS LE CHARBON

Les substances qui disparaissent avec la soude dans le charbon sont : les composés de la baryte, de la strontiane et tous les sels alcalins.

CORPS QUI FORMENT DES PERLES VITREUSES QUAND ON LES FOND AVEC DE LA SOUDE SUR LE CHARBON

La silice et les silicates naturels, l'acide borique et les borates, l'acide phosphorique et les phosphates donnent des perles vitreuses, transparentes, qui sont colorées lorsqu'il y existe en même temps des oxydes métalliques, lorsqu'on les fond avec de la soude.

L'acide titanique donne également une perle vitreuse avec la soude, mais cette perle est opaque.

MÉTAUX DONT LES COMPOSÉS SONT RÉDUITS SUR LE CHARBON QUAND ON LES CHAUFFE AVEC LA SOUDE OU AVEC UN MÉLANGE DE SOUDE ET DE CYANURE DE POTASSIUM ET QUI DONNENT DES AURÉOLES COLORÉES.

Plomb. — Culot gris très malléable; auréole jaune clair.

Bismuth. — Culot métallique gris, très cassant; auréole jaune clair.

Antimoine. — Culot blanc grisâtre, très cassant, souvent recouvert d'aiguilles blanches d'oxyde d'antimoine; auréole blanche.

Cadmium. — Point de culot métallique; auréole brun rouge.

Zinc. — Point de culot métallique; auréole jaune clair tant qu'elle est chaude, mais qui devient blanche par le refroidissement.

MÉTAUX DONT LES COMPOSÉS SONT RÉDUITS SUR LE CHARBON QUAND ON LES CHAUFFE AVEC LA SOUDE OU AVEC LE MÉLANGE DE SOUDE ET DE CYANURE DE POTASSIUM, MAIS QUI NE DONNENT POINT D'AURÉOLES.

Étain. — Culot métallique, blanc très malléable, s'oxydant facilement au feu d'oxydation.

Argent. — Culot métallique très blanc et très malléable; non oxydable.

Or. — Culot métallique jaune vif, très malléable; non oxydable.

Platine. — Poudre grise, non oxydable et non attirable à l'aimant.

Fer. — Poudre noire, enveloppée dans la soude et qui, lavée et séchée, est attirable à l'aimant et brûle avec vivacité lorsqu'on la chauffe au feu d'oxydation.

Nickel. — Mêmes caractères; la poudre colore les fondants en jaune brun au feu d'oxydation.

Cobalt. — Mêmes caractères; la poudre métallique colore les fondants vitreux en bleu dans les deux feux.

Molybdène et tungstène. — Poudres noires, non attirables à l'aimant et que l'on caractérise au moyen des fondants vitreux.

SUBSTANCES QUI, CHAUFFÉES AVEC DE LA SOUDE ET DU NITRE SUR LA LAME DE PLATINE, COLORENT CES RÉACTIFS EN VERT OU EN JAUNE.

Composés du manganèse. — La masse fondue est d'un beau vert; elle devient rouge lorsqu'on la dissout dans l'eau.

Composés du chrome. — La masse fondue est jaune d'or; elle communique cette couleur à l'eau dans laquelle on la dissout, et sa dissolution saturée par de l'acide acétique précipite les sels de plomb en jaune.

RECHERCHE

DES MATIÈRES MINÉRALES TOXIQUES EN PRÉSENCE DES CORPS ORGANIQUES

RECHERCHE DE L'ARSENIC DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT

La recherche de l'arsenic dans les matières organiques se compose de deux opérations :

La première opération consiste à séparer l'arsenic des matières organiques et à le condenser dans la plus petite quantité de liquide possible ;

La deuxième opération a pour objet de caractériser l'arsenic séparé des corps organiques au moyen des réactifs et de l'appareil de Marsh.

La séparation de l'arsenic des matières organiques est une opération délicate, surtout lorsqu'il s'agit d'aller rechercher ce métalloïde dans les organes d'individus morts et enterrés quelquefois depuis plusieurs années.

Dans bien des cas on retrouve l'acide arsénieux à l'état de liberté, déposé dans les organes et souvent aussi dans les substances qui ont servi à l'empoisonnement.

On peut alors enlever cet acide et le caractériser facilement par les réactifs de l'arsenic.

Lorsque la matière toxique a été complètement absorbée par les organes, il faut prendre ceux-ci et détruire la substance organique dont ils sont formés, ou bien en séparer l'arsenic par des réactifs particuliers.

Les organes qui absorbent particulièrement l'arsenic sont : le foie, la rate, l'estomac et les intestins.

Quand on veut détruire la matière organique, on traite celle-ci par le quart de son poids environ d'acide sulfurique concentré très pur et qui a été soumis avec soin à l'appareil de Marsh, afin de s'assurer qu'il ne contient pas d'arsenic.

L'opération doit se faire dans une cornue communiquant avec un ballon tubulé bien refroidi et dont la tubulure porte un tube plongeant dans l'eau distillée, de manière à recueillir les traces d'arsenic qui pourraient être entraînées à l'état de chlorure d'arsenic ou à l'état d'acide arsénieux.

La matière organique se charbonne, il se dégage beaucoup d'acide carbonique et d'acide sulfureux. On chauffe de manière à volatiliser presque tout l'acide sulfurique employé ; cet acide et les liquides qui distillent pendant l'opération se condensent dans le récipient refroidi.

Après l'opération il reste dans la cornue un charbon sec et friable, que l'on pulvérise et que l'on traite par de l'eau acidulée avec de l'acide azotique ; on filtre, et la liqueur filtrée est évaporée à sec, en ayant soin de ne pas trop chauffer vers la fin de l'évaporation.

Le résidu obtenu est repris par une petite quantité d'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique bien pur, et la dissolution peut servir à caractériser l'arsenic avec les réactifs et avec l'appareil de Marsh. On doit également rechercher la présence

de l'arsenic dans la liqueur qui s'est condensée dans le récipient ; souvent tout l'arsenic s'y trouve, surtout lorsque la matière organique contenait beaucoup de chlorure de sodium.

La méthode suivante permet d'extraire très facilement des matières organiques l'arsenic qu'elles peuvent contenir.

La matière, divisée en petits fragments, est mélangée avec du sel marin fondu exempt d'arsenic; le mélange est introduit dans une cornue tubulée, et l'on verse dessus une quantité d'eau suffisante pour que la matière en soit recouverte.

La tubulure de la cornue porte un bouchon traversé par un tube en S qui permet de faire tomber sur le mélange de l'acide sulfurique pur. Un ballon tubulé est adapté à la cornue et sert à condenser le produit de la distillation; aussi ce ballon doit-il être bien refroidi. Enfin la tubulure de ce ballon communique, au moyen d'un tube, avec un appareil à boules rempli d'eau distillée et destiné à arrêter les traces de composés arsenicaux qui pourraient se dégager de l'appareil.

Lorsque l'appareil est bien disposé et que le mélange est introduit dedans, on fait arriver par le tube en S de l'acide sulfurique qui, attaquant le chlorure de sodium, produit de l'acide chlorhydrique ; celui-ci, en se volatilisant, entraîne à l'état de chlorure tout l'arsenic de la matière organique et vient se condenser avec la vapeur d'eau dans le ballon refroidi et dans l'eau de l'appareil à boules.

Dans cette opération on doit ne pas employer plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour transformer la totalité du chlorure en sulfate afin d'éviter la production de l'acide sulfureux.

Cependant si l'arsenic existait dans la matière organique à l'état d'acide arsénique, il serait convenable qu'il se produisît de l'acide sulfureux pour opérer la réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux.

Pendant la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin, la matière organique ne noircit presque pas. Il ne faut pas pousser la distillation trop loin.

Après l'opération on ajoute au liquide condensé dans le ballon, l'eau de l'appareil à boules, et la liqueur obtenue ainsi peut servir à caractériser la présence de l'arsenic avec l'appareil de Marsh et avec les réactifs.

Quand on a séparé ainsi l'arsenic des matières organiques, on procède aux essais qui ont pour but de déceler la présence de ce métalloïde.

Lorsqu'on a pu isoler des substances solides qu'on soupçonne être de l'acide asénieux libre, on caractérise l'arsenic :

1° A l'odeur d'ail caractéristique que ces substances répandent lorsqu'on les jette sur des charbons incandescents;

2° A l'anneau noir miroitant qui se forme dans la partie froide du petit tube dans lequel ces substances sont chauffées avec du carbonate de soude sec et du charbon ou avec du cyanure de potassium;

3° Aux taches brunes qu'on obtient sur la porcelaine lorsque la matière est introduite dans l'appareil de Marsh.

Enfin, tous les liquides dans lesquels on a condensé l'arsenic doivent être soumis à l'appareil de Marsh.

L'appareil de Marsh, qui porte le nom du célèbre chimiste anglais qui l'a

imaginé, permet de constater des traces infiniment petites d'arsenic; son principe repose sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire les composés oxygénés de l'arsenic, en eau et en arsenic qui se combine avec l'hydrogène en donnant naissance à de l'hydrogène arsénié gazeux que la chaleur peut décomposer en hydrogène qui se dégage, et en arsenic métallique qui vient se déposer dans la partie froide de l'appareil sous forme d'un enduit noir et miroitant. L'hydrogène arsénié peut aussi, lorsqu'on l'enflamme, déposer sur de la porcelaine de l'arsenic sous formes de taches brunes.

La figure suivante montre l'appareil ordinaire de Marsh :

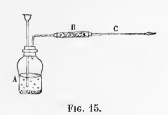


Fig. 15.

A. Flacon dans lequel on produit de l'hydrogène par la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc et l'eau.

B. Tube contenant du coton cardé destiné à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le gaz.

C. Tube de dégagement effilé à son extrémité; ce tube doit être en verre peu fusible et ne contenant point d'oxyde de plomb.

Lorsqu'on veut se servir de cet appareil, on introduit dans le flacon du zinc pur et de l'eau distillée, puis on verse par l'entonnoir de l'acide sulfurique concentré et pur qui détermine un dégagement d'hydrogène, que l'on enflamme à sa sortie du tube effilé. L'inflammation du gaz ne doit se faire que lorsque l'hydrogène a chassé complètement tout l'air de l'appareil, afin d'éviter l'explosion qui arriverait infailliblement s'il en restait encore au moment où l'on enflamme le gaz.

Quand l'hydrogène est enflammé, on plonge dans sa flamme une soucoupe ou une assiette de porcelaine pour s'assurer qu'il ne se produit point de taches arsenicales et que le zinc et l'acide sulfurique que l'on emploie ne contiennent point d'arsenic.

On ne doit jamais oublier de faire cette opération préliminaire qui porte le nom d'*essai à blanc :* on doit également faire subir l'essai à blanc à tous les réactifs qui doivent entrer dans le traitement des matières organiques à analyser.

Après qu'on s'est assuré de la pureté des réactifs, on introduit dans le flacon, par l'entonnoir, et pendant que brûle le jet d'hydrogène, la liqueur qui renferme la matière à analyser; on lave l'entonnoir avec un peu d'eau distillée, puis on observe d'abord si la couleur de la flamme de l'hydrogène, qui est légèrement jaunâtre, prend une teinte d'un bleu livide, ensuite on plonge dans ladite flamme une soucoupe de porcelaine sur laquelle il se produit des taches brunes, lorsqu'il y a de l'arsenic dans la substance soumise à l'analyse.

Il y a quelques précautions à prendre pour recueillir l'arsenic sur la porcelaine ; ainsi il faut éviter que le dégagement de l'hydrogène soit trop rapide : car, lorsque la flamme est grande l'arsenic réduit s'oxyde de nouveau et se volatilise à l'état d'acide arsénieux sans produire de taches ; c'est surtout ce qui arrive lorsque la matière analysée ne renferme que des traces d'arsenic. Le même phénomène peut encore se produire, même en présence d'une quantité sensible d'arsenic, lorsque, au lieu de placer la soucoupe de porcelaine dans la partie de la flamme connue sous le nom de flamme réductrice, on présente la soucoupe à l'extrémité du jet où la flamme est oxydante.

Dans tous les cas le jet lumineux ne devra jamais être trop grand ; il ne doit point dépasser de 5 à 6 millimètres de longueur, et quelquefois on n'obtient des taches arsenicales que lorsque ce jet n'a pas plus de 2 ou 3 millimètres. C'est ce qui se présente quand on recherche l'arsenic dans les eaux minérales.

L'appareil de Marsh a été modifié par l'Académie des sciences, qui a proposé de chauffer au rouge sombre une partie du tube effilé, de manière à décomposer avant sa sortie de l'appareil, le gaz hydrogène arsénié en gaz hydrogène qui se dégage, et en arsenic métallique qui se dépose dans la partie froide du tube sous forme d'un anneau noir miroitant.

Comme pendant l'opération une petite quantité d'hydrogène arsénié passe sans être décomposée, on peut également obtenir sur la porcelaine des taches arsenicales à l'extrémité de l'appareil.

La figure suivante représente la disposition de l'appareil de Marsh, modifié par l'Académie des sciences :

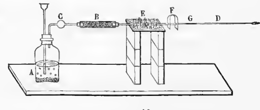


Fig. 16.

A. Flacon où se produit l'hydrogène et dans lequel on introduit la matière à essayer.

B. Tube à chlorure de calcium servant à dessécher le gaz.

C. Boule destinée à retenir la plus grande partie de l'eau entraînée mécaniquement.

D Tube en verre peu fusible, et ne contenant point d'oxyde de plomb, de 50 à 60 centimètres de longueur sur 4 à 5 millimètres de diamètre ; son extrémité est effilée. La partie de ce tube qui doit être chauffée doit être recouverte de clinquant afin d'éviter la déformation du verre.

E. Grille disposée pour chauffer le tube au rouge ; cette grille peut être remplacée par une forte lampe à gaz ou à alcool.

F. Écran métallique protégeant la partie où se forme l'anneau arsenical.

G. Partie du tube où l'arsenic se dépose sous la forme d'un anneau noir miroitant.

L'arsenic n'est pas le seul corps qui fournisse des anneaux noirs miroitants, et des taches sur la porcelaine avec l'appareil de Marsh. L'antimoine produit aussi les mêmes caractères : il est donc de la plus grande importance de s'assurer si les taches et les anneaux métalliques qu'on a obtenus, sont produits par l'arsenic ou par l'antimoine.

On caractérise la nature des taches et des anneaux métalliques de la manière suivante :

Ordinairement les taches produites par l'arsenic sont brunes, surtout sur les bords ; les taches fournies par l'antimoine sont noires.

On traite les taches et les anneaux métalliques par de l'acide azotique qui les dissout, et l'on évapore lentement à sec; dans ce cas, l'arsenic laisse un résidu blanc déliquescent d'acide arsénique très soluble dans l'eau, tandis que l'antimoine donne une poudre blanche d'acide antimonique insoluble dans l'eau.

Si l'on verse quelques gouttes d'azotate d'argent légèrement ammoniacal sur le résidu, il se produit un précipité caractéristique brun clair d'arséniate d'argent avec l'arsenic. Quand le résidu est formé d'acide antimonique, il ne se produit rien.

De l'hydrogène sulfuré, versé sur le résidu, fournit avec l'arsenic un sulfure d'arsenic jaune qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps, et qui est complètement soluble dans l'ammoniaque. Avec l'antimoine, l'hydrogène sulfuré produit après un contact assez prolongé un sulfure d'antimoine rouge orangé, qui est tout à fait insoluble dans l'ammoniaque, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique, tandis que le sulfure d'arsenic est insoluble dans cet acide.

Enfin les taches et les anneaux d'arsenic répandent, lorsqu'on les chauffe pour les volatiliser, une odeur alliacée caractéristique, que ne produisent point les taches et les anneaux d'antimoine.

RECHERCHE DE L'ANTIMOINE EN PRÉSENCE DES MATIÈRES ORGANIQUES

Quand on veut rechercher l'antimoine dans les cas d'empoisonnement par ce métal et lorsque ce dernier se trouve en présence d'une grande quantité de matières organiques, on ne peut pas se débarrasser de ces matières organiques par la combustion, attendu que l'antimoine pourrait, pendant l'opération, se volatiliser complètement; il faut recourir alors à la méthode suivante :

La matière est traitée par son poids d'acide chlorhydrique concentré, et l'on étend le tout d'une certaine quantité d'eau, de manière à obtenir une bouillie assez épaisse, puis on élève légèrement la température; à ce moment, on ajoute par petites portions du chlorate de potasse jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune clair; on continue de chauffer ensuite jusqu'à ce que l'odeur du chlore disparaisse. Quand l'odeur du chlore a disparu, on étend d'eau la liqueur et on la filtre. Enfin, dans la liqueur filtrée, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure rouge orangé facile à caractériser à sa solubilité dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée peut servir aussi à caractériser l'antimoine au moyen de

l'appareil de Marsh, avec lequel on obtient des anneaux noirs miroitants et des taches antimoniales, qui présentent une grande analogie avec les taches et les anneaux qu'on obtient avec l'arsenic.

Les taches antimoniales sont noires, traitées par l'acide azotique : elles se transforment en une poudre blanche qui ne précipite point les sels d'argent. Enfin, les taches antimoniales ne répandent point, lorsqu'on les chauffe, l'odeur d'ail qui caractérise l'arsenic.

RECHERCHE DU PHOSPHORE DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT

Le phosphore agissant comme un poison violent, même lorsqu'il est pris à doses très faibles, il est important de pouvoir retrouver et caractériser le phosphore en présence des matières organiques.

Deux méthodes ont été proposées à cet effet, l'une par Mitscherlich et l'autre par Lipowitz.

Le procédé de Mitscherlich consiste à faire bouillir, dans l'obscurité, la matière organique phosphorée avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, et à condenser la vapeur d'eau dans un long tube de verre refroidi. On voit alors se manifester, dans la partie où se fait la condensation de la vapeur d'eau, une phosphorescence due à l'entraînement du phosphore par la vapeur d'eau. Cette phosphorescence est encore sensible quand la matière à analyser ne renferme que 1/100 000e de phosphore.

L'appareil qui sert à cette opération consiste en un ballon de verre que l'on peut chauffer et qui porte un bouchon traversé par un tube de verre recourbé deux fois à angle droit et dont la dernière branche traverse un long manchon en verre rempli d'eau froide que l'on peut renouveler.

L'extrémité du tube, au sortir du manchon, traverse un bouchon et permet de recueillir le produit de la condensation de la vapeur d'eau, dans lequel on retrouve souvent des petits grains de phosphore qu'il est facile de caractériser.

La seconde méthode, due à Lipowitz, permet également de déceler la présence du phosphore mélangé à une grande quantité de matières organiques et même d'en déterminer presque exactement la quantité.

Dans ce procédé, la matière à analyser est rendue acide au moyen de l'acide sulfurique étendu, puis on l'introduit dans une cornue tubulée munie d'un récipient condensateur refroidi. On introduit également dans la cornue quelques morceaux de soufre, puis l'on chauffe pendant environ une demi-heure.

On laisse refroidir l'appareil, puis on sort de la cornue le résidu de l'opération. Les morceaux de soufre sont extraits et lavés à l'eau distillée. Ils contiennent tout le phosphore libre que renfermait la matière organique.

Lorsque la proportion de phosphore est assez considérable, les morceaux de soufre sont devenus cristallins et peuvent quelquefois se laisser pétrir dans les doigts. Dans tous les cas, et lorsqu'ils ne renferment même pas 1 pour 100 de phosphore, ils deviennent phophorescents lorsqu'on les chauffe au bain-marie.

Ils noircissent lorsqu'on les mouille avec de l'azotate d'argent.

Enfin, lorsqu'on les fait digérer avec de l'acide azotique, le phosphore se

transforme en acide phosphorique que l'on peut retrouver et doser au moyen des réactifs de cet acide.

Lorsqu'il s'agit d'un dosage quantitatif, il faut rechercher également, dans la liqueur qui a passé à la distillation, les portions de phosphore qui ont pu être entraînées et transformées en acide phosphoreux et en acide phosphorique.

RECHERCHE DU CUIVRE ET DU PLOMB DANS LES SUBSTANCES ALIMENTAIRES ET DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT

Quand on veut constater la présence du cuivre ou du plomb dans les matières organiques, il faut commencer par brûler et incinérer la substance organique ; pour cela on introduit la matière dans une petite capsule de porcelaine de 6 à 7 centimètres de diamètre, puis on chauffe graduellement pour évaporer et volatiliser la plus grande partie de l'eau, on porte ensuite la température au rouge. La substance se carbonise bientôt et laisse souvent un charbon qui brûle difficilement, mais dont on active la combustion en remuant de temps en temps la matière avec un fil de platine ou une spatule de même métal, de manière à ramener au contact de l'air les parties recouvertes de cendres.

La combustion est terminée quand on n'aperçoit plus de points en ignition dans les cendres qui restent comme résidu.

On laisse refroidir lentement la capsule pour éviter qu'elle ne se casse, puis on traite les cendres obtenues par l'acide azotique. On évapore l'excès d'acide presque à siccité, on reprend le tout par très peu d'eau distillée, on filtre, et dans la liqueur filtrée on verse de l'hydrogène sulfuré en dissolution, ou bien on y fait passer un courant de ce gaz.

Si les cendres contiennent du plomb ou du cuivre, l'hydrogène sulfuré détermine, dans la liqueur, un précipité noir ou brun foncé de sulfure.

Lorsque les métaux dont il s'agit ici n'existent qu'en très faible quantité dans la matière, il ne se produit point de précipité, mais seulement une coloration brune de la liqueur ; dans ce cas, on détermine la précipitation du sulfure métallique en portant la liqueur à l'ébullition.

On laisse le précipité se rassembler, on décante avec précaution le liquide qui le surnage et, après avoir lavé le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, on le traite par quelques gouttes d'acide azotique, on évapore l'excès d'acide presque à sec et on reprend par quelques gouttes d'eau.

S'il y a du cuivre en assez grande quantité, la liqueur est bleuâtre ; on s'assure de la présence de ce métal en divisant la liqueur en trois parties.

Dans la première partie, on plonge une pointe de fer ou d'acier bien brillante qui se recouvre de cuivre rouge quand ce métal existe dans le liquide

Dans la deuxième partie de la liqueur, on verse de l'ammoniaque qui fait prendre au liquide cuivrique une teinte bleue plus ou moins foncée.

Enfin, dans la troisième partie, on ajoute quelques gouttes de ferrocyanure de potassium qui déterminent immédiatement un précipité brun pourpre, lorsque le cuivre existe en quantité assez sensible dans la liqueur, ou bien une



coloration rose pourpre du liquide, lorsque le cuivre n'y existe qu'en très faible quantité. Ce dernier réactif est le plus caractéristique.

Quand la matière contient du plomb, ce métal, après le traitement du sulfure par l'acide azotique, reste dans la capsule sous forme de poudre blanche, qui est du sulfate de plomb insoluble dans l'eau; on lave ce sulfate de plomb avec de l'eau distillée, puis on le caractérise en versant dessus une dissolution de potasse étendue qui doit le dissoudre. On peut encore caractériser le plomb en traitant le sulfate obtenu sur le charbon au chalumeau, après l'avoir mélangé avec un peu de carbonate de soude; dans ce cas, on obtient un culot métallique de plomb s'aplatissant bien sous le marteau.

Dans la recherche du plomb et du cuivre, il est indispensable de précipiter ces métaux par l'hydrogène sulfuré, comme il a été dit, pour les séparer de l'oxyde de fer, de l'alumine, etc., etc., que les matières organiques laissent toujours après leur incinération et qui viennent modifier les caractères que les réactifs présentent avec ces deux métaux.

RECHERCHE DU MERCURE EN PRÉSENCE DES MATIÈRES ORGANIQUES

Pour séparer le mercure des substances organiques, on ne peut point brûler celles-ci parce que le mercure se volatiliserait entièrement pendant la combustion. Mais on constate facilement la présence de ce métal en délayant la matière à analyser dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide azotique, et en plongeant dans la liqueur une lame de cuivre parfaitement décapée; s'il existe du mercure dans la substance organique, même en quantité très faible, ce métal se dépose sur la lame de cuivre qui blanchit.

On obtient une réaction plus nette si l'on remplace la lame de cuivre par une lame d'or que l'on fait communiquer avec le pôle négatif d'un élément de pile dont le pôle positif, terminé par une lame de platine, plonge également dans la liqueur. Sous l'action du courant électrique, tout le mercure vient se déposer sur l'or, avec lequel il s'amalgame en le blanchissant d'une manière bien nette.

Dans ces expériences, on doit s'assurer si le cuivre, ou l'or, a été blanchi par du mercure : pour cela, on prend la partie blanchie que l'on introduit, après l'avoir divisée, dans un petit tube bouché très étroit, puis on chauffe graduellement de manière à volatiliser le mercure qui doit venir se condenser dans la partie froide du tube, sous forme de gouttelettes très fines, ressemblant assez à une poussière grise qui se rassemble facilement en grosses gouttelettes lorsqu'on la frotte avec un corps dur.

Bien souvent, le mercure ou ses composés sont mélangés à des matières grasses ou à des résines qui ne sont point miscibles à l'eau. Dans ce cas, on sépare la matière organique très facilement en employant l'éther comme dissolvant: ce dernier dissout la matière grasse ou la résine et laisse comme résidu le mercure métallique ou ses composés que l'on peut caractériser ensuite par les réactifs ordinaires du mercure.

PARIS. — IMPRIMERIE ÉMILE MARTINET, RUE MIGNON, 2.